

**Kohlenmonoxid als Substrat zur CC-Verknüpfung
ungesättigter organischer Verbindungen
an Nickel(II)komplexen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

GEORG HEGER

aus Brühl bei Köln

1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546619_0011

**Kohlenmonoxid als Substrat zur CC-Verknüpfung
ungesättigter organischer Verbindungen
an Nickel(II)komplexen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

GEORG HEGER

aus Brühl bei Köln

1988

Referent: Prof. Dr. G. Wilke

Korreferent: Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der mündlichen Prüfung: 27. April 1988

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und
unter der Leitung von
Herrn Prof. Dr. H. Hoberg
im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Mülheim a.d. Ruhr.

Dem Direktor des Institutes,
Herrn Prof. Dr. G. Wilke,
danke ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Hoberg
danke ich für die Einführung in das Arbeitsgebiet, für zahlreiche
fördernde Diskussionen und seine freundliche Unterstützung.

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften danke
ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Für die Durchführung der Kristallstrukturanalysen und
die wertvollen Hinweise bei der Interpretation
der Spektren und Analysen gilt mein Dank den Herren
Priv.-Doz. Dr. R. Benn, Dr. D. Henneberg, Prof. Dr. C. Krüger, Dr. R. Mynott,
Priv.-Doz. Dr. G. Schomburg, Dr. K. Seevogel und ihren Mitarbeitern.

Für die engagierte Mitarbeit bei der Durchführung der
Experimente danke ich Frau K. Steinbach sowie den Herren
P. Gerhards, T. Jennen und F. Spiwoks recht herzlich.

Für praktische Ratschläge zur Lösung technischer
Probleme danke ich Herrn U. Blumenthal.

Auch allen übrigen Institutsangehörigen,
die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben,
möchte ich an dieser Stelle danken.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Für Jutta und meine Eltern
in Dankbarkeit



Der vorliegende Text wurde mit Hilfe des Textverarbeitungsprogramms "Adjust"
(Autoren: Priv.-Doz. Dr. E. Ziegler und H. D. Schmitz) auf einem
MicroVAX-II-Rechner erstellt.

Inhaltsverzeichnis

A	Allgemeiner Teil	
1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	8
3	Carbamoylierungen mit CO und Et ₂ NH an (Et ₂ NH) ₂ NiBr ₂ (<u>1a</u>)	9
3.1	von Diinen	9
3.1.1	von 1,5-Hexadiin	9
3.1.2	von 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin (<u>6</u>)	11
3.2	von Alkenen	13
3.2.1	von 2-Bicyclo[2.2.1]hepten (Norbornen)	13
3.2.2	von Styrol	14
3.2.3	von Ethen	17
3.2.4	von Propen	18
4	Eigenschaften und Reaktionsverhalten von Carbamoylnickelkomplexen	19
4.1	Bekannte Nickel-Carbamoylkomplexe	20
4.2	Zur Bildung der Carbamoylkomplexe vom Typ L _n Ni(CONR ₂)X	22
4.3	Eigenschaften von (Et ₂ NH) ₂ Ni(CONEt ₂)I (<u>7b</u>)	23
4.4	Versuche zur Variation des Halogenids	25
4.5	Versuche zur Variation des Amins	26
4.6	Reaktionen des (Et ₂ NH) ₂ Ni(CONEt ₂)I (<u>7b</u>) mit Alkinen	28
4.6.1	mit 1-Phenylpropin	29
4.6.2	mit 2-Butin	33
4.7	Versuche zur Aktivierung von <u>7b</u>	35
4.7.1	durch Variation der Liganden	35
4.7.2	durch Zinkchlorid	38
4.7.3	durch AgBF ₄ und TIBF ₄	39
4.8	Reaktionen des (Et ₂ NH) ₂ Ni(CONEt ₂)I (<u>7b</u>) mit Alkenen	41

4.8.1	mit 3-Methyl-1,2-butadien (Dimethylallen)	41
4.8.2	mit 1,3-Butadien	43
4.8.3	mit Styrol und (E)-Stilben	45
4.8.4	mit 2-Bicyclo[2.2.1]hepten (Norbornen)	47
4.8.4.1	Ligandenaustausch an <u>10b</u> mit TMED	48
4.8.5	mit 3,3-Dimethylcyclopropan	49
4.8.6	mit Methylencyclopropan	51
5	Umsetzung des Alkenylnickel-Komplexes <u>32a</u>	54
5.1	mit Oxidationsmitteln	54
5.2	Versuche zur Umsetzung von 1,2-Propadien mit <u>32a</u> bzw. <u>32b</u>	56
5.3	Umsetzung von <u>32a-b</u> mit Diphenylethin (Tolan)	57
6	Reaktionen des η^3 -(2-Carbamoyl)allyl-nickeliodid-Komplexes (<u>43</u>)	59
6.1	Intermolekulare CC-Verknüpfung durch Disproportionierung von <u>43</u>	59
6.2.1	mit 1,2-Propadien	60
6.2.2	Kristallstrukturanalysen von <u>43</u> und <u>71</u>	63
6.2.3	Umsetzung von <u>71</u> mit 1,2-Propadien	66
6.3	Versuche zur Umsetzung von <u>43'</u> mit Ethen und Styrol	67
6.4	Umsetzung von <u>43'</u> mit 2-Bicyclo[2.2.1]hepten (Norbornen)	67
6.5	mit 3,3-Dimethylcyclopropan	69
7	Ligandenaustausch an <u>43'</u> mit PEt_3	71
8	Zusammenfassung	73
B	Experimenteller Teil	
1	Herstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen	78
2	Analysenverfahren	79
3	Umsetzung von $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiBr}_2$ (<u>1a</u>), CO und Et_2NH	81
3.1	mit 1,4-Diphenylbutadiin (<u>6</u>)	81
3.2	Umsetzung von <u>1a</u> , CO und Et_2NH mit Alkenen	83

3.2.1	mit 2-Bicyclo[2.2.1]hepten	83
3.2.2	mit Styrol	84
3.2.3	mit Ethen	85
3.2.4	mit Propen	86
4.1	Herstellung der Ausgangsverbindung $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{Ni}(\text{CONEt}_2)\text{I}$ (<u>7b</u>)	87
4.1.1	Hydrolyse von <u>7b</u>	87
4.2	Herstellung des Carbamoylnickelbromid-Clusters <u>31a</u>	88
5	Umsetzungen des Carbamoylnickelkomplexes <u>7b</u> mit Alkinen	88
5.1	mit 1-Phenylpropin	88
5.1.1	Hydrolyse des Alkenylnickel-Komplexes <u>35</u>	89
5.1.2	Umsetzung von <u>35</u> mit $\text{CO}/\text{Et}_2\text{NH}$	90
5.2.1	mit 2-Butin	90
5.2.2	mit 2-Butin und CO	91
6	Herstellung der Carbamoylnickel-Komplexe (<u>42a-b</u> , <u>d-f</u>) durch Liganden-Austausch	92
6.1	Herstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2$	92
7	Reaktionen von <u>7b</u> mit Alkenen	94
7.1	mit 3-Methyl-1,2-butadien (Dimethylallen)	94
7.2.1	mit 1,3-Butadien und $\text{CO}/\text{Et}_2\text{NH}$	94
7.2.2	mit 1,3-Butadien	95
7.3	mit Styrol	96
7.4	mit 2-Bicyclo[2.2.1]hepten (Norbornen)	96
7.4.1	Ligandenaustausch an <u>10b</u> mit TMED	97
7.5	mit 3,3-Dimethyl-1-cyclopropen	98
7.6	mit Methylencyclopropan	98
8	Umsetzung des Alkenylnickel-Komplexes <u>32a</u>	100
8.1	mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	100
8.2	Herstellung von <u>32b</u> aus <u>32a</u>	100

8.3	Umsetzung von <u>32b</u> mit Diphenylethin	102
9	Herstellung und Reaktionen des η^3 -(2-Carbamoyl)allyl-nickel-iodids (<u>43</u>)	102
9.1	Herstellung des Ausgangskomplexes <u>43</u>	102
9.2	Disproportionierung von <u>43</u> unter Einwirkung von NH_3	103
9.3	Herstellung von <u>71</u>	104
9.3.1	Protonolyse von <u>71</u>	104
9.3.2	Aminolyse von <u>71</u> unter CO-Atmosphäre	105
9.3	von <u>71</u> mit 1,2-Propadien	106
9.4	Umsetzung von <u>43</u> mit 2-Bicyclo[2.2.1]hepten	106
9.5	mit 3.3-Dimethyl-1-cyclopropen	108
10	Ligandenaustausch an <u>43</u> mit PEt_3	110
C	Literaturverzeichnis	112
D	Anhang	120

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ber.	berechnet
bipy	2,2'-Bipyridin
cot	Cyclooctatetraen
cdt	Cyclododecatrien
Cy	Cyclohexyl
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCPE	1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
et al.	(et alii) und andere
Fa.	Firma
FID	Flammenionisationsdetektor
Fp.	Fließpunkt
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
Gl.	Gleichung, Gleichungssystem
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
HV	Hochvakuum (ca. 10^{-6} bar)
Hz	Hertz
IR	Infrarot
Kap.	Kapitel
L	Ligand
Lit.	Literatur
LM	Lösungsmittel
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
m	Multipllett
M	Metall
M^+	Molekülion
Me	Methyl
MHz	Megahertz

MS	Massenspektrum
N	Normalität
NMR	Kernmagnetische Resonanz
ÖV	Ölpumpenvakuum (ca. 10^{-5} bar)
Ph	Phenyl
pmdta	Pentamethyldiethylenamintriamin
PNP	2,6-bis(Diphenylphosphinomethyl)pyridin
ppm	parts per million
Pr	Propyl
prim.	primär
q	Quartett
R	aliphatischer oder aromatischer Rest
RT	Raumtemperatur
S.	Seite
sek.	sekundär
t	Triplett
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
tert.	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMED	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
v	Wellenzahl
Zers.	Zersetzung

A Allgemeiner Teil

1 Einleitung

In den letzten drei Jahrzehnten hat die Organometallchemie der Übergangselemente zunehmend an Bedeutung gewonnen und sich zu einem eigenständigen Gebiet entwickelt¹⁾. Die Substanzklasse der Übergangsmetallverbindungen besitzt die besondere Fähigkeit, Substratmoleküle mit einem π -System zu komplexieren. Dadurch befindet sich das koordinierte Molekül nicht mehr im Grundzustand, sondern ist aktiviert. Bei der Umsetzung mit einem Co-Substrat sind nun Reaktionen möglich, die in Abwesenheit von Metallen gar nicht oder nur unter verschärften Bedingungen zu verwirklichen sind²⁾. Das Übergangsmetall eröffnet somit Reaktionswege niedrigerer Aktivierungsenergie. Dies kann sogar zur Folge haben, daß nun Reaktionen nicht nur stöchiometrisch sondern katalytisch ablaufen können.

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen heterogenen und homogenen Katalysatoren. Bei den heterogenen findet nach der Adsorption flüssiger oder gasförmiger Substrate auf einer festen Oberfläche eine Reaktion statt, so daß anschließend die Abtrennung des Produkts ohne großen Aufwand erfolgen kann. Aus diesem Grund werden solche Systeme in der chemischen Industrie bevorzugt.

Zur Herstellung organischer Großprodukte finden schon seit geraumer Zeit auch homogene Übergangsmetall-Katalysatoren industriell Verwendung. Als wichtige Beispiele seien hier angeführt:

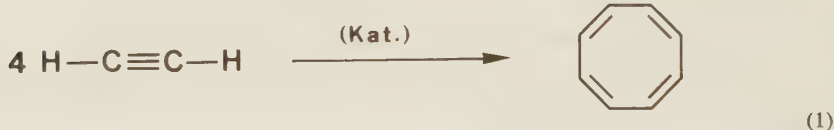
- die Cyclooligomerisation von 1,3-Butadien zu Cyclododekatrien mit $\text{ClAlR}_2/\text{TiCl}_4$ ³⁾
- die Hydrocyanierung von 1,3-Butadien zu Adipinsäuredinitril mit $\text{Ni}(\text{P}(\text{OR})_3)_4$ ⁴⁾
- die Hydroformylierung von Alkenen zu Aldehyden mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ⁵⁾

Die homogen in einem Lösungsmittel verteilten, als Katalysatoren wirksamen Übergangsmetall-Komplexe finden auch in Forschungslaboratorien steigendes Interesse. Durch Variation ein- bzw. mehrzähliger Neutralliganden, wie z. B. PR_3 , $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$ usw., gelingt

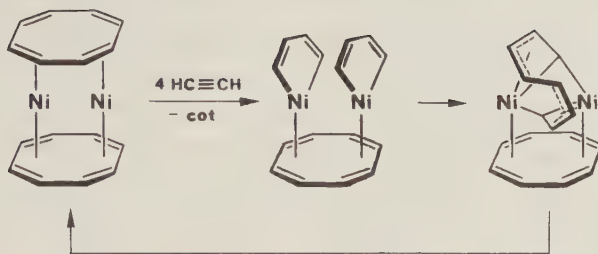
es, die sterischen und elektronischen Verhältnisse am Zentralatom gezielt zu ändern und so die Selektivität einer Reaktion zu beeinflussen.

Es ist daher nur allzu verständlich, daß in einer amerikanischen Studie, dem Pimentel-Report⁶⁾, gefordert wird, die Anstrengungen zur Erforschung katalytischer Prozesse, wie u.a. auch die CH-Aktivierung, zu verstärken, um so die Zukunftsprobleme, wie Verknappung der Ressourcen und hohen Energieverbrauch, zu bewältigen.

Die Entwicklung homogener Übergangsmetall-Katalysatoren begann zu Anfang der 40er Jahre, als *Reppe* die Cyclooligomerisation von Ethin zu Cyclooctatetraen durch $\text{Ni}(\text{CN})_2$ entdeckte⁷⁾. Es handelt sich bei den Katalysatoren dieses Verfahrens offensichtlich um Nickel-Verbindungen in unterschiedlichen Oxidationsstufen. Unbestritten ist jedoch, daß $\text{Ni}(\text{CN})_2$ nicht die katalytisch wirksame Spezies ist, da vor der Cyclisierung der eigentliche Katalysator erst in einer Inkubationsphase durch Einwirkung von Ethin erzeugt wird⁸⁾.



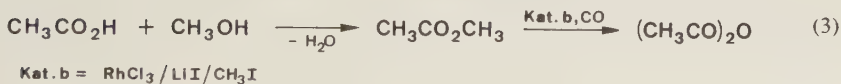
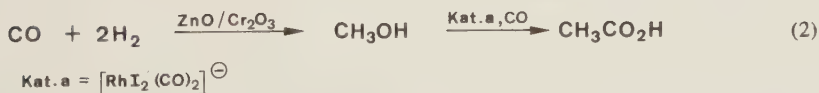
Bis heute ist der Mechanismus dieser Reaktion noch nicht vollständig geklärt. Nach einer Reihe von Vorschlägen u.a. sowohl von *Reppe* selbst⁷⁾ als auch von *Schrauzer*⁹⁾ soll die Verknüpfung des Ethins an einem einkernigen Nickelkomplex erfolgen. Hingegen hat *Wilke* aufgrund experimenteller Befunde in jüngerer Zeit einen Mechanismus vorgeschlagen, nach dem die Cyclooctatetraen-Synthese an einem zweikernigen Nickel-Komplex als Katalysator ablaufen könnte¹⁰⁾.



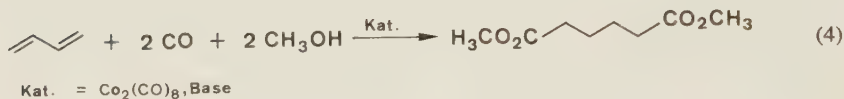
Schema 1

Im Gegensatz dazu wiederum favorisiert *Vollhardt*, gestützt auf Markierungsexperimente, die schrittweise Vernüpfung von vier Ethinmolekülen an nur einem Nickel-Atom¹¹⁾. Die Ergebnisse dieser Markierungsversuche sind aber mit *Wilkes* Mechanismus vereinbar.

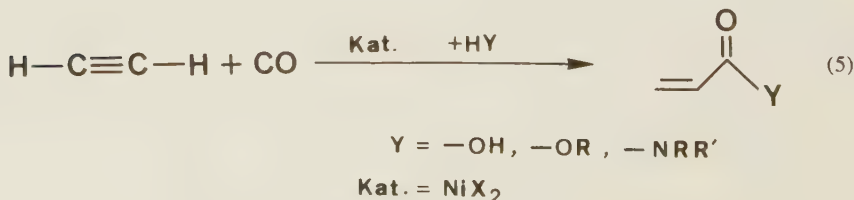
Die Ölkrisen 1973 und 1979 führten der Welt drastisch vor Augen, daß die Rohölreserven in einem absehbaren Zeitraum erschöpft sind. In den Industrienationen wurde daraufhin die Forschung forciert mit dem Ziel, Basischemikalien aus Methanol bzw. dessen Edukten Wasserstoff und Kohlenmonoxid (Synthesegas) herzustellen¹²⁾. Synthesegas ist durch Vergasen von Kohle¹³⁾, deren Reserven noch für Jahrhunderte ausreichen, oder nachwachsender Biomasse leicht zugänglich. Inzwischen werden bereits Essigsäure¹⁴⁾ und Essigsäureanhydrid¹⁵⁾ auf Methanol/CO-Basis großtechnisch produziert.



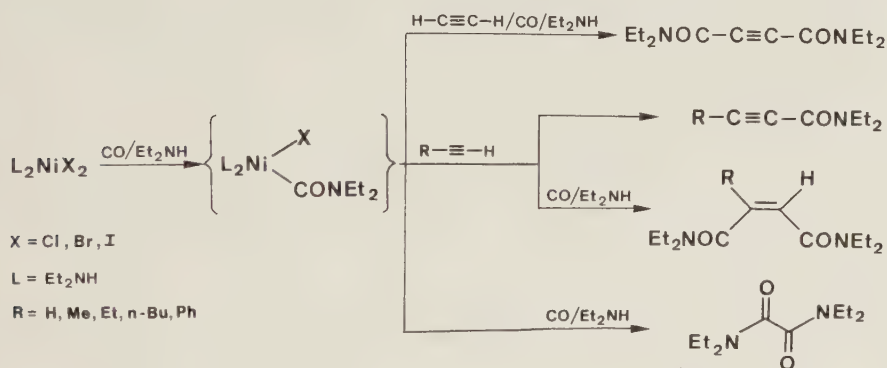
Für die Umsetzung organischer Substrate, wie z.B. Alkine, Alkene, Alkohole, Ether etc., mit Kohlenmonoxid führte *Reppe* den Begriff "Carbonylierung" ein¹⁶⁾. Während beispielsweise die Carbonylierung von Propen zu Butyraldehyd⁶⁾ (Hydrofomylierung nach Roelen) und die von Ethin in Gegenwart von Wasser zu Acrylsäure¹⁷⁾ (*Reppe*-Verfahren) schon seit Jahrzehnten großtechnisch durchgeführt werden, ist man in den letzten Jahren aus Kostengründen bestrebt, neue, katalytisch ablaufende Carbonylierungsreaktionen in die industrielle Praxis einzuführen¹⁸⁾. So ist die Herstellung von Adipinsäuremethylester aus 1,3-Butadien, CO und Methanol bereits im Pilot-Maßstab realisiert¹⁹⁾.



Die Acrylsäure und ihre Derivate werden heute entweder durch die Propen-Oxidation oder nach dem älteren *Reppe*-Verfahren, das immer noch einen gewissen Stellenwert besitzt, industriell hergestellt²⁰⁾. Dabei reagiert Ethin mit CO und H_2O bei 70 °C in Gegenwart von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und HCl unter CC-Verknüpfung zur Acrylsäure. Diese mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ stöchiometrisch verlaufende Reaktion kann beim Zusatz von CuBr_2 unter schärferen Bedingungen ($T = 200$ °C, $p_{\text{CO}} \sim 60$ bar) auch katalytisch gestaltet werden²¹⁾. Zur Herstellung der entsprechenden Acrylsäure-Derivate werden z. B. wäßrige Lösungen von Aminen usw., der Reaktionsmischung zugesetzt²²⁾.

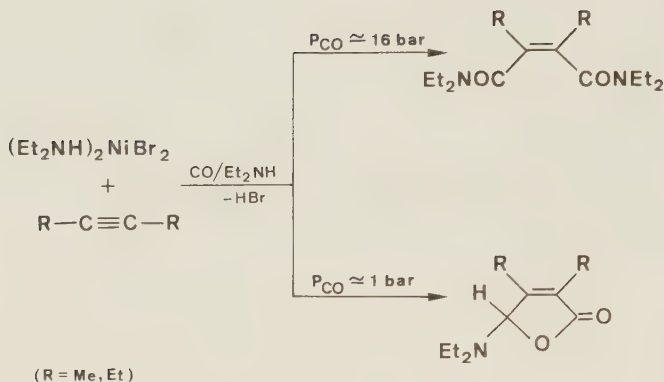


Im Arbeitskreis von *Hoberg* wurden völlig andere Produkte gefunden, als die Reaktion bei einem geringeren CO-Partialdruck (~ 10 bar) unter wasserfreien Bedingungen mit Nickel(II)halogeniden, wie z.B. L_2NiX_2 ($X = Cl, Br, I$), durchgeführt wurde. So entstehen aus Ethin unter Zusatz von sek. Aminen entweder Mono- oder Dicarboxamide unter Erhalt der CC-Dreifachbindung²³⁾. Mit 1-Alkinen werden, je nach Reaktionsbedingungen, entweder in einer Substitutionsreaktion Alkincarboxamide oder im Verlauf einer Addition Maleinsäure-Derivate²⁴⁾ gebildet. Bei allen Reaktionen beobachtet man auch die Bildung von Oxalsäureamid als Nebenprodukt, das bei Abwesenheit von CC-Mehrfachbindungssystemen im Zuge einer reduktiven Eliminierung aus einem Bis-carbamoylnickel-Komplex (Abspaltung von Nickel(0)) als Hauptprodukt erhalten wird²⁵⁾. Diese nur stöchiometrisch ablaufende Reaktion läßt sich durch Oxidation des Nickel(0) durch Zugabe von Cu(II)-Salzen – wie beim Wacker-Prozeß²⁶⁾ – pseudokatalytisch gestalten²⁷⁾.



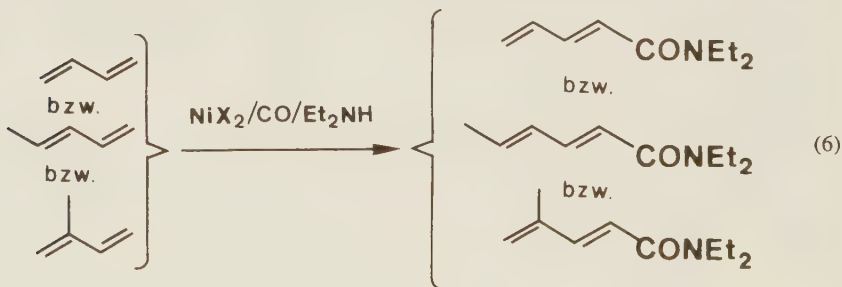
Schema 2

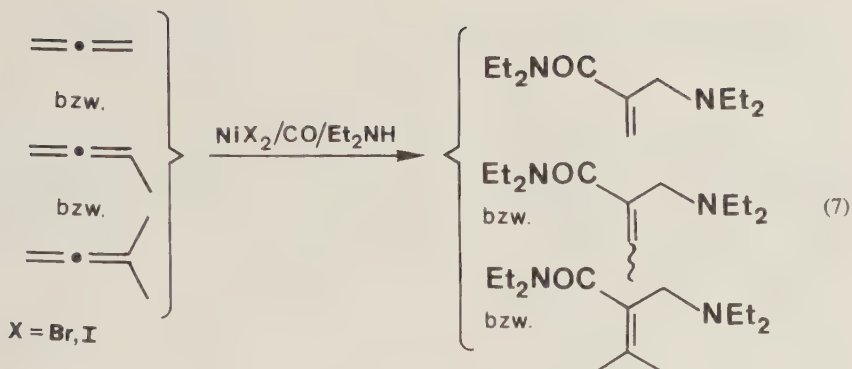
Beim Einsatz disubstituierter Alkine, wie z.B. 2-Butin und 3-Hexin, entstehen (Z)-1,2-dicarbamoylierte Verbindungen, da naturgemäß keine Substitutionsreaktionen möglich sind. Einen völlig unerwarteten Verlauf nimmt die Reaktion beim Absenken des CO-Partialdrucks von 15 bar auf ~ 1 bar. Es erfolgt nun die katalytische Bildung von Amino- γ -Lactonen²⁸⁾.



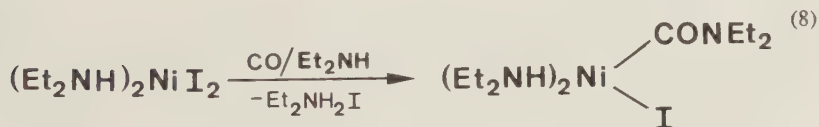
Schema 3

Angemerkt sei weiterhin, daß bei der Umsetzung von $\text{CO/Et}_2\text{NH}$ an NiX_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) mit 1,3-Dienen, wie 1,3-Butadien, Isopren oder Piperylen, Diencarboxamide²⁹⁾ und mit 1,2-Dienen, wie 1,2-Propadien, 1,2-Butadien oder 3-Methyl-1,2-butadien, Aminoamide³⁰⁾ unter Erhalt einer CC-Doppelbindung zugänglich sind.





Als gemeinsame Zwischenstufe der aufgeführten Reaktionen werden Verbindungen des Typs $\text{L}_2\text{Ni}(\text{CONEt}_2)\text{X}$ ($\text{L} = \text{Et}_2\text{NH}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) postuliert, von denen schon ein Vertreter bei der Umsetzung von $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiI}_2$ mit Et_2NH und CO isoliert wurde³¹⁾.



2 Aufgabenstellung

Es war bereits gezeigt worden, daß Nickel(II)salze, CO und Et_2NH mit einer Vielzahl ungesättigter Substrate stöchiometrisch zu Carbonsäureamiden und in einer katalytischen Reaktion mit disubstituierten Alkinen zu Amino- γ -lactonen umgesetzt werden können. Darüber hinaus war es gelungen, den bei allen Umsetzungen postulierten Zwischenkomplex $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{Ni}(\text{CONEt}_2)\text{I}$ abzufangen. Aufbauend auf diesen Kenntnissen sollte es nun Gegenstand der vorliegenden Arbeit sein,

- a) das im System $\text{NiX}_2/\text{CO}/\text{Et}_2\text{NH}$ beobachtete Reaktionsprinzip auf Diene und Alkene, wie Ethen, Styrol etc., zu übertragen,
- b) zu untersuchen, ob Alkine und Alkene in die $\text{NiC}-\sigma$ -Bindung des Carbamoyl-Nickelkomplexes insertieren, und die dabei eventuell entstehenden Komplexe anhand ihrer Hydrolyseprodukte zu identifizieren.

Weiterhin sollte versucht werden,

- c) die im Zuge einer CC-Verknüpfung möglicherweise entstehenden, neuartigen Nickel(II)komplexe zu isolieren und zu charakterisieren, um so Einblicke in den Reaktionsablauf der eingangs erwähnten Carbamoylisierungsreaktionen zu erhalten, und
- d) die NiC -Bindungen der isolierten Zwischenstufen schließlich für neue CC-Verknüpfungen präparativ zu nutzen.

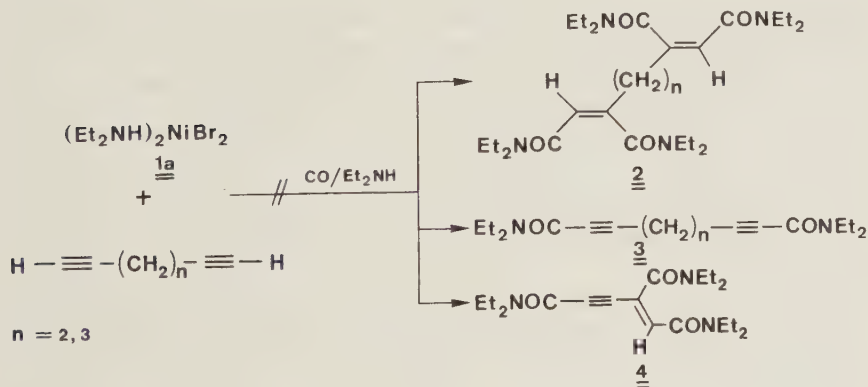
3 Carbamoylierungen mit CO und Et₂NH an (Et₂NH)₂NiBr₂ (1a)

3.1 von Diinen

Es sind verschiedene Grundtypen der Diine bekannt: solche mit konjugierten und solche mit isolierten CC-Dreifachbindungen, wobei die terminalen C-Atome mit Wasserstoff, aliphatischen oder aromatischen Resten substituiert sein können. Das einfachste Diin, das 1,3-Butadiin, ist äußerst reaktiv, denn es neigt im gasförmigen Zustand zu explosionsartiger Zersetzung und als Flüssigkeit bereits bei 0 °C zur Polymerisation³²⁾. Da diese Substanz nur sehr aufwendig zu handhaben ist, wurden andere Diine, wie 1,5-Hexadiin bzw. 1,6-Heptadiin, mit isolierten Dreifachbindungen getestet. Es sollte festgestellt werden, ob sie das gleiche Reaktionsverhalten wie die 1-Alkine zeigen oder davon abweichen.

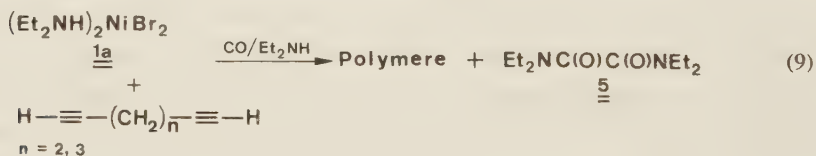
3.1.1 von 1,5-Hexadiin

Werden die bei den 1-Alkinen erhaltenen Ergebnisse auf die Diine übertragen, so wären die folgenden drei Reaktionstypen zu erwarten. Bei Additionen an beide Dreifachbindungen resultiert die tetracarbamoylierte Verbindung 2, während sich im Zuge von Substitutionsreaktionen 3 bildet. Bei gleichzeitigem Auftreten beider Reaktionstypen könnte 4 entstehen.



Schema 4

Beim ersten orientierenden Versuch wurde 1,5-Hexadiin mit 1a (Molverhältnis 1:2) in Gegenwart von Et_2NH bei 70 °C in THF/ Et_2O (2:1) und einem CO-Partialdruck von etwa 1 bar umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen hatte sich die hellblaue Suspension dunkelbraun verfärbt und daraus elementares Nickel abgeschieden. Die hydrolytische Aufarbeitung ergab neben einer größeren Menge von Polymeren unbekannter Struktur lediglich Oxalsäureamid 5. Daraufhin wurden das Molverhältnis der Reaktionspartner und die Temperatur in einer Reihe weiterer Versuche variiert, ohne jedoch die angestrebten Substitutions- oder Additionsprodukte zu erhalten. Aufgrund dieses Befundes ist der Schluß zulässig, daß offensichtlich der Abstand zwischen den beiden CC-Dreifachbindungen immer noch zu gering ist, so daß es bei der Einwirkung von CO in Gegenwart von 1a zu einer gegenseitigen Beeinflussung kommt. Eine Vergrößerung des Abstandes zwischen beiden reaktiven Zentren könnte u. U. zu der erwarteten Produktbildung führen. Aber auch die mit 1,6-Heptadien analog durchgeführten Experimente ergaben Polymere und keine definierten, carbamoylierten Produkte.



Die Bildung von Polymeren ist möglicherweise folgendermaßen zu erklären: Die Diine reagieren zunächst in einer Substitution mit dem Nickel(II)bromid (1a), so daß Mono- oder Bis-alkynylnickel-Komplexe entstehen. In Folgereaktionen mit weiterem Diin oder im Zuge einer reduktiven Eliminierung bilden sich Oligo- und Polymer-Verbindungen. Bereits Riegel hatte 1-Phenylethin an $(\text{DPPE})\text{NiCl}_2$ in Gegenwart von Et_2NH und CO zu 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin umgesetzt³³⁾. Es erschien daher notwendig, nur solche Diine einzusetzen, die in terminaler Position keinen aciden Wasserstoff besitzen, um Kupplungsreaktionen bzw. Oligomerisationen am Nickel zu vermeiden. Dazu bot sich das 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin an, das durch Umsetzung von 1-Phenylethin mit Cu(II)-Salzen leicht zugänglich ist³⁴⁾.

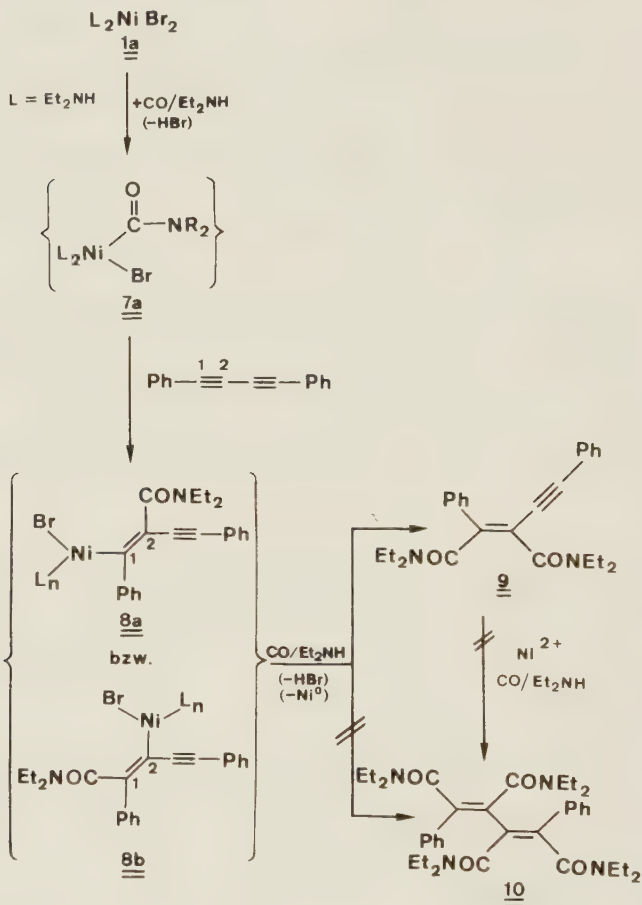
3.1.2 von 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin (6)

Das 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin (6) stellt im Gegensatz zum 1,3-Butadiin eine stabile Verbindung dar (Fp.: 87 °C). Trotzdem sollte aufgrund der sich gegenseitig beeinflussenden CC-Dreifachbindungen noch eine ausgeprägte Reaktivität zu erwarten sein. Eine Addition könnte entweder an einer oder an beiden CC-Dreifachbindung(en) erfolgen, wobei das dicarbamoylierte Enin 9 mit der Molmasse m/z 402 bzw. das tetracarbamoylierte Dien 10 mit der Molmasse m/z 602 resultieren sollte.

Um zu prüfen, ob eine Carbamoylierungsreaktion eintritt, wurde zunächst versucht, 6 mit CO ($p_{CO} \sim 1$ bar) und Et_2NH an 1a in THF bei 70 °C zur Reaktion zu bringen. Bei einem Molverhältnis der Edukte 1a und 6 von 2:1 war mit der Bildung von 10 zu rechnen. Nach hydrolytischer Aufarbeitung des Produktgemisches wies das Massenspektrum nicht den Molekülpeak m/z 602 der angestrebten Verbindung 10, sondern neben der Molmasse m/z 200 für Oxalsäure- N,N,N',N' -tetraethylamid (5) nur den Molekülpeak m/z 402 auf. Dies deutete auf die Verknüpfung von 6 mit nur zwei Carbamoylresten hin, jedoch war die Ausbeute von 18 % unbefriedigend. Es gelang schließlich, diese auf ca. 90 % zu steigern, indem 6 mit 1a im Molverhältnis 1.5:1 bei 100 °C und einem CO-Partialdruck von 1 bar zur Reaktion gebracht wurde. Nach hydrolytischer Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung ließ sich ein farbloser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 122 °C isolieren. Eine Elementaranalyse bestätigte die chemische Zusammensetzung von 6. Das IR-Spektrum weist deutlich eine CO-Valenzschwingungsbande bei 1635 cm^{-1} aus. Da Banden von unpolaren CC-Doppel- und CC-Dreifach-Bindungen nicht eindeutig im IR-Spektrum zu identifizieren waren, wurde zusätzlich ein Raman-Spektrum aufgenommen. Dieses zeigte, daß im Produkt sowohl ein CC-Dreifach- (2190 cm^{-1}) als auch CC-Doppelbindungssystem(e) (1585 cm^{-1}) vorhanden sind. Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestätigten schließlich die angenommene Struktur von 9.

Die Einwirkung von CO in Gegenwart von Et_2NH sowohl auf 6 und 1a im Molverhältnis 1:>2 als auch auf eine Mischung von 9 und 1a erbrachte keine Hinweise auf die Bildung der tetracarbamoylierten Verbindung 10. Unklar bleibt allerdings, ob die benachbarte CC-Dreifachbindung durch sterische Effekte der Carbamoylgruppe abgeschirmt wird, oder

aber elektronische Einflüsse für die Desaktivierung verantwortlich sind.



Schema 5

Die Struktur des dicarbamoylierten Enin 9 läßt keinen Schluß darauf zu, ob die Addition von Ni zuerst am C1 der CC-Dreifachbindung unter Bildung von 8a oder am C2 erfolgt, woraus 8b resultieren sollte. Nur ein monocarbamoyliertes Produkt könnte durch die Stellung des Carbamoylrestes an der CC-Doppelbindung Auskunft über die Additionsrichtung geben. Es war aber bei keinem der durchgeführten Experimente ein derartiges Produkt nachweisbar, so daß unklar bleibt, ob die Reaktion über die Alkenyl-Nickel-Zwischenstufe

8a oder 8b erfolgt. Offensichtlich besitzt das Intermediat eine so hohe Reaktivität, daß es bei CO-Überschuß rasch zum dicarbamoylierten Enin 9 abreagiert.

Die bisher vorliegenden Ergebnisse machen deutlich, daß sich Diene nur dann in guter Ausbeute mit dem System Nickel(II)bromid/ $\text{Et}_2\text{NH}/\text{CO}$ zur Reaktion bringen lassen, wenn die terminalen sp-hybridisierten C-Atome nicht mit einem H-Atom substituiert sind. Inwieweit darüber hinaus das im Verlauf der Reaktion gebildete Nickel(0) Polymerisationen katalysiert, konnte nicht geklärt werden. Die weitere Aufgabe bestand nun darin, zu untersuchen, ob sich auch Alkene an Nickel(II)bromid mit $\text{Et}_2\text{NH}/\text{CO}$ umsetzen lassen.

3.2 von Alkenen

Bereits *Hoberg* et al. war es gelungen, 1,3-²⁹⁾ und 1,2-Diene³⁰⁾ zu carbamoylieren. Da die vorstehend aufgeführten Diene als besonders reaktive Alkene gelten, sollte auch 2-Bicyclo[2.2.1]hepten eingesetzt werden, das aufgrund der im bicyklischen System auftretenden Ringspannung eine aktivierte CC-Doppelbindung besitzt.

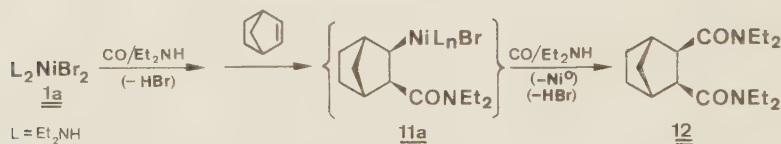
3.2.1 von 2-Bicyclo[2.2.1]hepten (Norboren)

Es ist bekannt, daß Metall-Kohlenstoff-Bindungen an 2-Bicyclo[2.2.1]hepten in exo-Position addieren³⁵⁾. Sollte eine Reaktion von Norbornen mit 1a, CO und Et_2NH eintreten, so war aufgrund der bei Alkinen erhaltenen Z-Additionsprodukte zu erwarten, daß ein exo-dicarbamoyliertes Produkt mit cis-Konfiguration entsteht.

Wie bereits im Abschnitt 3.1.2 aufgezeigt, tritt gleichzeitig bei der Carbamoylierung von CC-Mehrfachbindungssystemen immer die Oxamidbildung auf. Da sowohl das Substrat als auch das CO um eine freie Koordinationsstelle am Nickel konkurrieren, zeigte sich, daß der CO-Partialdruck um so niedriger gewählt werden muß, je weniger reaktiv das eingesetzte Substrat ist.

Aufgrund dieser Beobachtung wurde versucht, eine Mischung von 2-Bicyclo[2.2.1]hepten, $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiBr}_2$ (1a) (Molverhältnis 5:1) und Et_2NH bei 70 °C im Autoklaven bei einem

CO-Partialdruck von ca. 1.5 bar zur Reaktion zu bringen. Nach Absinken des Drucks erfolgte jeweils erneut eine CO-Zugabe. Die hydrolytische Aufarbeitung lieferte einen farblosen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 122 °C. Dem Massenspektrum ist die Molmasse m/z 294 zu entnehmen, woraus hervorgeht, daß die erwartete CC-Verknüpfung eingetreten ist. Dies bestätigen auch die Werte der Elementaranalyse. Das IR-Spektrum weist die für einen Amidrest typischen CO-Valenschwingungsbanden bei 1625 cm^{-1} und 1645 cm^{-1} auf. Das ^1H -NMR-Spektroskopie bestätigt, daß die beiden funktionellen Gruppen in 12, wie erwartet, exo-konfiguriert vorliegen. Mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde schließlich der Aufbau von 12 bestätigt.

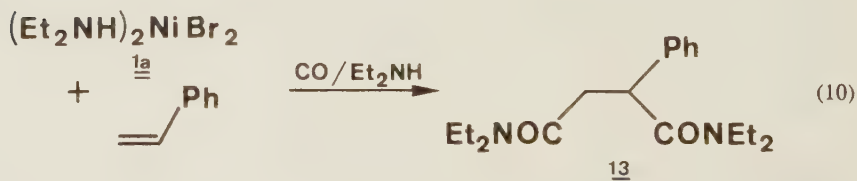


Schema 6

Dieses Ergebnis machte deutlich, daß sich auch ein aktiviertes Monoen carbamoylieren läßt und ermutigte dazu, als weiteres Substrat Styrol einzusetzen. Von diesem ist bekannt, daß die CC-Doppelbindung durch den Phenylrest aktiviert ist (Neigung zur Polymerisation).

3.2.2 von Styrol

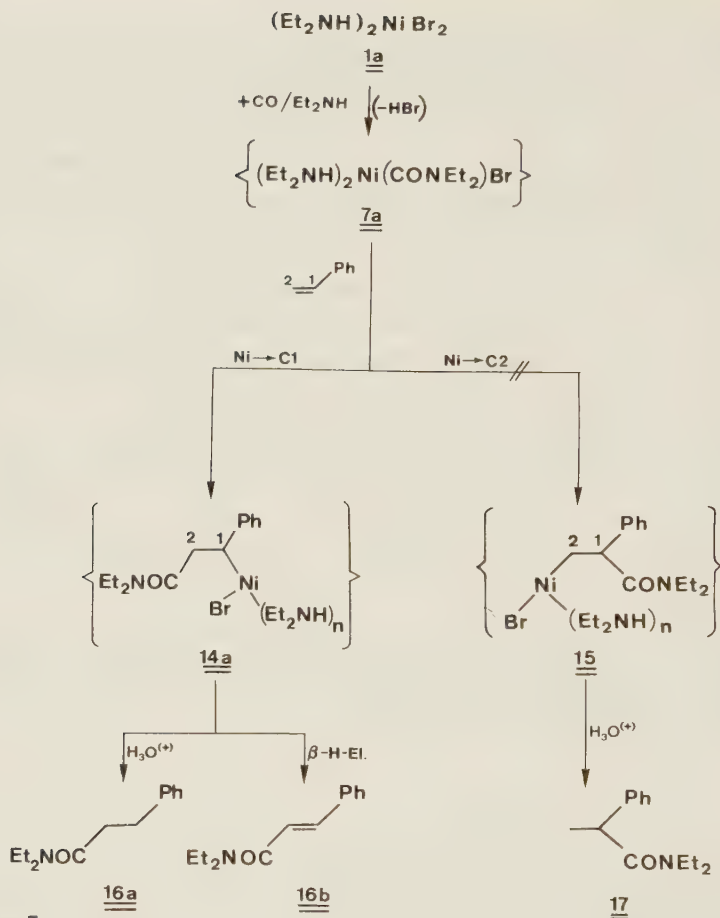
Sollte es gelingen auch das Styrol mit CO und Et_2NH an 1a zur Reaktion zu bringen, so war nach den vorliegenden Erfahrungen mit der Entstehung des dicarbamoylierten Produktes 13 zu rechnen.



Wünschenswert wäre, die Reaktion so zu führen, daß dabei ein einfach carbamoyliertes Produkt entsteht. Da beim Styrol eine monosubstituierte CC-Doppelbindung vorliegt, sollte dieses Rückschlüsse auf die Additionsrichtung im ersten Reaktionsschritt zulassen. Dabei kann Nickel entweder mit C1 oder C2 reagieren, woraus 14a bzw. 15 resultiert. Bei der Hydrolyse von 14a bzw. 15 fiel dann 3-Phenylpropionsäureamid (16a) oder 2-Phenylpropionsäureamid (17) an.

Um zu prüfen, ob Styrol überhaupt mit dem System $\text{Ni(II)/(Et}_2\text{NH)/CO}$ reagiert, wurde auf eine Mischung von 1a und Styrol (Molverhältnis 1:5) in THF/ Et_2O (2:1) in Gegenwart von Et_2NH bei 100 °C CO mit einem Partialdruck von ca. 1 bar einwirken gelassen. Die Protonolyse der Reaktionsmischung lieferte eine farblose Flüssigkeit. Dabei handelte es sich um ein Gemisch (GC/MS-Kopplung), das sich aus drei carbamoylierten Verbindungen zusammensetzte. Das erwartete Produkt 13 mit m/z 304 war jedoch nur in geringen Mengen entstanden. Die zweite ebenfalls in niedriger Ausbeute angefallene Komponente weist einen Molekülpeak von m/z 205, das Hauptprodukt dagegen einen von m/z 203 auf. Letztere Verbindungen stellen somit Monocarbamoyl-Produkte des Styrol dar. Durch Vergleich mit den entsprechenden Referenzverbindungen erwiesen sie sich als 3-Phenylpropion- (16a) und Zimtsäureamid (16b) (39 % Ausbeute).

Daraus ist der folgende Reaktionsverlauf abzuleiten. Im ersten Reaktionsschritt wird der Nickelcarbamoyl-Komplex 7a gebildet, der an den phenylsubstituierten Kohlenstoff des Styrols so addiert, daß unter NiC_2 -Verknüpfung 14a entsteht. Nun nimmt die Reaktion einen anderen Verlauf als beim Additionsprodukt des Norbornen 11a. Statt eines weiteren Carbamoylierungsschrittes schließt sich eine β -H-Eliminierung unter Abspaltung von $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{Ni(HBr)}$ an, die zu 16b führt. Als Triebkraft dieser Reaktion wirkt vermutlich der Energiegewinn bei der Ausbildung eines konjugierten π -Systems vom Phenylrest über die CC-Doppelbindung zur Carbamoylgruppe. Aus dem postulierten $(\text{Et}_2\text{NH})\text{Ni(HBr)}$ bildet sich unter dem Einfluß von CO Ammoniumsalz und Ni(CO)_4 .



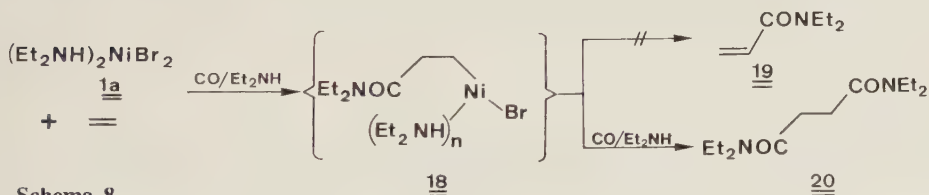
Schema 7

Überraschend ist, daß nur Spuren der Dicarbamoylverbindung 13 neben zwei monocarbamoylierten Produkten 16a und 16b gebildet werden, deren Struktur auf die Vorstufe 14a rückschließen läßt. Da beim Additionsprodukt aus Norbornen 11a kein H-Atom in cis-Position zum Nickel³⁶⁾ vorlag, erfolgte dort zwangsläufig eine zweite Carbamoylierung. Es gibt keine Hinweise auf die Bildung von 15, da Folgeprodukte nicht nachzuweisen sind. Die Reaktion verläuft somit regiospezifisch unter Verknüpfung des Ni mit C1.

Die vorstehenden Ergebnisse machen deutlich, daß bei der Umsetzung von Alkenen mit $\text{CO/Et}_2\text{NH}$ je nach Substrat entweder eine Dicarbamoylierung oder nach dem ersten Carbamoylierungsschritt eine β -H-Eliminierung eintritt. Es war nun interessant festzustellen, ob sich auch Ethen umsetzen läßt, da seine Reaktivität geringer einzuschätzen ist als die von Norbornen oder Styrol, und welcher Reaktionstyp dann bevorzugt wird.

3.2.3 von Ethen

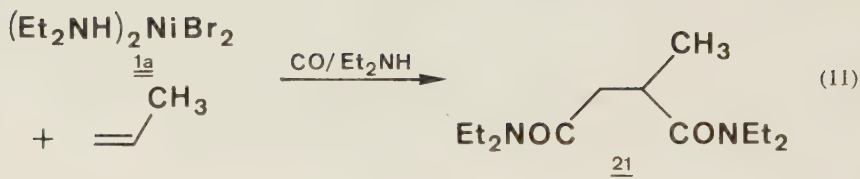
Vorversuche zeigten, daß für eine Umsetzung des Ethen mit $\text{CO/Et}_2\text{NH}$ an $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiBr}_2$ (1a) ein Partialdruck von 10 bar, eine Reaktionstemperatur von 100 °C und ein CO-Partialdruck von ca. 0.75 bar besonders günstig sind. Die hydrolytische Aufarbeitung lieferte neben Oxamid (5) eine Verbindung mit dem Molekülpeak m/z 228, der auf die Bildung von Bernsteinsäurediamid (20) hindeutet. Die Trennung beider Komponenten erfolgte durch Säulenchromatographie. Durch IR- und ^1H -NMR-Spektroskopie wurde 20 schließlich eindeutig identifiziert (Ausbeute 35 %).



Schema 8

In weiteren Versuchen sollte festgestellt werden, ob sich durch Variation von Druck und Temperatur in 18 eine β -H-Eliminierung erzwingen läßt, um so das Acrylsäureamid (19) zu erhalten. Dies gelang jedoch nicht. Ganz offensichtlich fehlt in 18, ganz im Gegensatz zu 14a, die Aktivierung durch den Phenylrest.

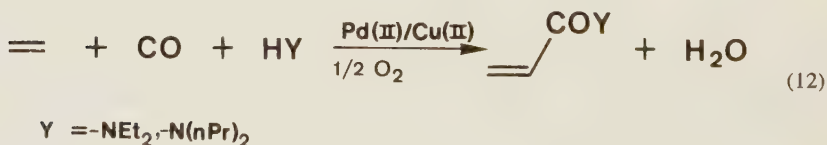
Es ist bekannt, daß sich die hier am Nickel(II) angestrebte Reaktion mit PdCl_2 katalytisch verwirklichen läßt³⁷. Dabei reagiert Ethen mit CO und Aminen in Gegenwart von O_2 zu Acrylsäureaniden, im Verlauf der Reaktion gebildetes $\text{Pd}(0)$ wird mit CuCl_2 , wie beim Wacker-Prozeß, reoxidiert.



3.2.4 von Propen

Um schließlich zu klären, wie sich eine Substitution an der CC-Doppelbindung durch einen Alkylrest auf die Reaktivität bei der Carbamoylierung auswirkt, gelangte Propen zum Einsatz.

Zunächst wurden bei konstantem CO-Partialdruck (0.7 bar) die Temperatur von 80 bis 120 °C und das Lösungsmittel (THF, Toluol) variiert. Es zeigte sich jedoch, daß als Hauptprodukt immer Oxamid (5) auftrat. Bei 100 °C und einem Propen/Nickel-Verhältnis von 5:1 entstand in THF/Et₂O (2:1) 2-Methylbernsteinsäurediamid (21) in nur 6 % Ausbeute.



Somit wird deutlich, daß der +I-Effekt der Methylgruppe die Elektronendichte der CC-Doppelbindung erhöht und damit ihre Reaktivität erheblich abnimmt.

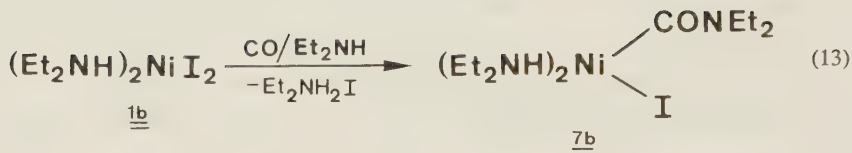
Aus den bisherigen Ergebnissen geht hervor, daß bei der Carbamoylierung von CC-Mehrfachbindungssystemen mit CO/Et₂NH an (Et₂NH)₂NiBr₂ (1a) in der Regel dicarbamoylierte Produkte gebildet werden. Eine Ausnahme bildet hierbei Styrol, das nach dem ersten Carb-

amoylierungsschritt im Zuge einer β -H-Eliminierung zu einem α,β -ungesättigten Monocarbonsäureamid reagiert. Dies ist offensichtlich auf den Phenylrest an der CC-Doppelbindung zurückzuführen. Obwohl nicht alle Versuche unter exakt gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, ergibt sich doch qualitativ folgende Reaktivitätsabstufung: 1,4-Diphenyl-1,3-butadien $\gg$ 2-Bicyclo[2.2.1]hepten $>$ Styrol $>$ Ethen $\gg$ Propen, d.h. das Diin läßt sich leichter als Alkene carbamoylieren, und Olefine reagieren nur dann in befriedigenden Ausbeuten, wenn sie eine aktivierte CC-Doppelbindung besitzen.

Im folgenden wird über Versuche berichtet, die zeigen sollen, ob und inwieweit sich die Additionsfähigkeit des Nickelcarbamoyl-Systems gegenüber ungesättigten Substraten beeinflussen läßt. Dies sollte sich möglicherweise durch Änderung der sterischen und elektronischen Verhältnisse am Zentralatom bei einem Wechsel der Liganden (Austausch des Et_2NH gegen andere Amine und Phosphane) realisieren lassen. Es sei jedoch vorweggenommen, daß es zwar gelang, 1/1 Additionsprodukte abzufangen und zu weiteren CC-Verknüpfungen einzusetzen, aber nicht, wenig aktive CC-Mehrfachbindungssysteme zur Reaktion zu bringen.

4 Eigenschaften und Reaktionsverhalten von Carbamoylnickelkomplexen

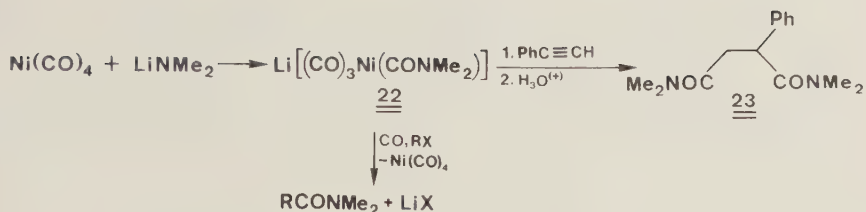
Allen Carbamoylierungs-Reaktionen mit $\text{CO/Et}_2\text{NH}$ an Nickel(II)halogeniden liegt als gemeinsamer Startkomplex $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{Ni}(\text{CONEt}_2)\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) zugrunde. Der entsprechende Iodid-Komplex ($\text{X} = \text{I}$) **7b** konnte isoliert und seine Additionsfähigkeit an ungesättigte Substrate durch die Umsetzung mit 1,2-Propadien und Diphenylethin demonstriert werden³¹⁾.



Zunächst folgt ein kurzer Überblick über die verschiedenen, in der Literatur aufgeführten Nickelcarbamoyl-Komplexe. Dabei soll auch auf CC-Verknüpfungsreaktionen unter Beteiligung dieser Komplexe eingegangen werden. Im weiteren Verlauf werden dann die Bildungswege der dieser Arbeit zugrunde liegenden Carbamoylkomplexe vom Typ $\text{L}_n\text{Ni}(\text{CONR}_2)\text{X}$ diskutiert und die Eigenschaften des $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{Ni}(\text{CONEt}_2)\text{I}$ (7b) beschrieben. Im Anschluß daran werden Versuche geschildert, den bisher noch nicht in kristalliner Form isolierten Nickelbromid-Komplex 7a abzufangen. Diesen zu erhalten wäre von großem Nutzen, da sich gezeigt hat, daß Carbamoylierungsreaktionen bei Einsatz von NiBr_2 erheblich günstiger verlaufen als mit NiI_2 als Startkomplex. Weiterhin wird der Frage nachgegangen, ob sich auch sterisch anspruchsvollere sek. Amine als Et_2NH zur Herstellung von Carbamoyl-Komplexen eignen.

4.1 Bekannte Nickel-Carbamoylkomplexe

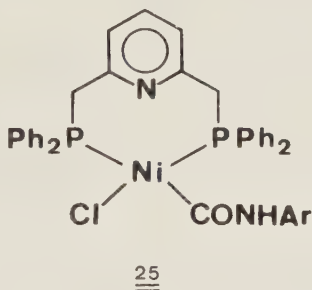
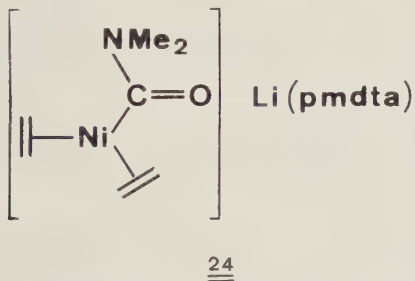
Obwohl schon unterschiedliche Nickelcarbamoyl-Komplexe dargestellt wurden, ist von ihrer Additionsfähigkeit an CC-Mehrfachbindungen noch wenig bekannt. *Ryang* et al. gelang, ausgehend von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und LiNMe_2 , die Synthese von $\text{Li}[(\text{CO})_3\text{NiCONMe}_2]$ (22). Die Autoren beschreiben, daß sich 22 an Phenylethin addieren läßt, so daß im Zuge der Protonolyse 23 gebildet wird³⁸. Ein Reaktionsmechanismus wurde jedoch nicht diskutiert. Bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden auf 22 entstehen Carbonsäureamide. Dies dokumentiert, daß der Carbamoylkohlenstoff in 22 nukleophilen Charakter besitzt.



Schema 9

Wilke et al. stellten die Nickelcarbamoylkomplexe $[(\text{cdt})\text{NiCONMe}_2]\text{Li}(\text{pmdta})$ und $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NiCONMe}_2]\text{Li}(\text{pmdta})$ 24 dar. Diese unterscheiden sich von 22 dadurch, daß statt Kohlenmonoxid Olefine als Liganden fungieren³⁹⁾.

Sacco et al. beschrieben die Synthese des Carbamoylnickel-Komplexes 25 mit Nickel der Oxidationsstufe +2, der im Gegensatz zu den vorstehend aufgeführten Komplexen ein Halogenid und als Ligand ein Phosphan enthält⁴⁰⁾. Keiner der Autoren berichtete jedoch über Insertionsreaktionen mit 24 oder 25.



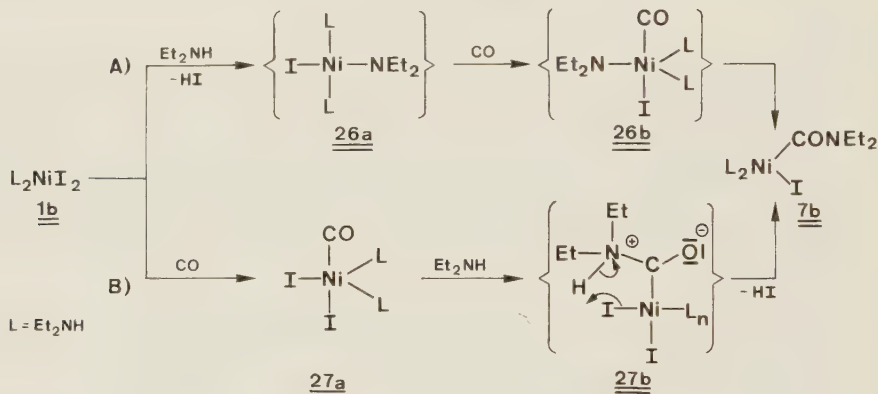
pmdta = Pentamethyldiethylentriamin

Abb. 1

Nach diesem kurzen Überblick über verschiedene Nickelcarbamoyl-Komplexe soll nun der Komplexotyp $\text{L}_n\text{Ni}(\text{CONEt}_2)\text{X}$ ausführlicher behandelt werden.

4.2 Zur Bildung der Carbamoylkomplexe vom Typ $L_nNi(CONR_2)X$

Für die Entstehung der Carbamoyl-Komplexe des Typs $L_nNi(CONEt_2)X$ aus L_2NiX_2 lassen sich prinzipiell zwei unterschiedliche Reaktionswege formulieren.



Schema 10

A) Hierbei wird angenommen, daß, ausgehend von $(Et_2NH)_2NiI_2$ (**1b**), zunächst unter dem Einfluß von überschüssigem Amin HI abgespalten wird und der Nickel-Amid-Komplex **26a** entsteht. Dann wird CO an einer freien Koordinationsstelle fixiert, was zu **26b** führt. Der CO -Einschub in die NiN -Bindung ergibt schließlich die Carbamoyl-Verbindung **7b**.

B) Im Gegensatz zu A) wird zuerst CO an der freien Koordinationsstelle des $(Et_2NH)NiI_2$ (**1b**) unter Ausbildung eines pentakoordinierten Nickel **27a** gebunden. – *Dartiguenave* et al. isolierten und charakterisierten entsprechende Komplexe mit Phosphanliganden⁴¹). – Im nächsten Schritt greift Et_2NH den Carbonylkohlenstoff nukleophil an. Dies wird durch **27b** wiedergegeben. Es bleibt ungeklärt, ob es sich dabei um eine intra- (Amin aus der Koordinationssphäre) oder intermolekulare Reaktion handelt. Unter HI -Abspaltung bildet sich schließlich der Carbamoylkomplex **7b**.

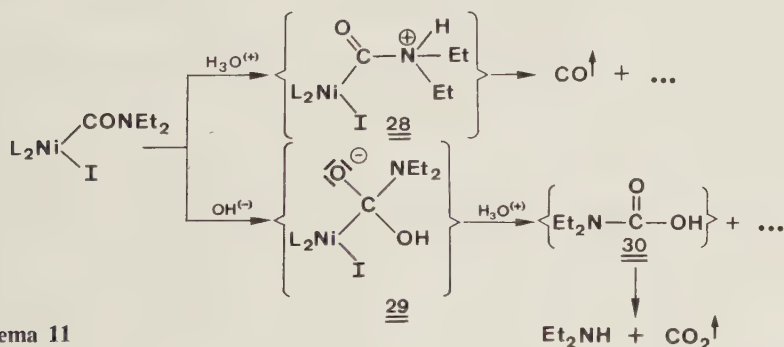
Gegen den Reaktionsweg A) spricht, daß nur wenige Beispiele für CO -Insertionen in Über-

gangsmetall–Amid–Bindungen in der Literatur beschrieben sind. Derartige Insertionen wurden nur bei einigen Actiniden⁴²⁾, beim Platin⁴³⁾ und beim Molybdän⁴⁴⁾ beobachtet. Außerdem konnten bisher noch keine stabilen Metallamide der Eisengruppe mit einem β -Wasserstoff-Atom am Amidrest isoliert werden, da sich im Zuge einer β -H-Eliminierung rasch Imine bilden⁴⁵⁾. Ein wichtiger experimenteller Nachweis für den Mechanismus B) wurde von *Hoberg et al.* erbracht. Sie erhielten ausgehend von $(\text{PEt}_3)_2\text{Ni}(\text{CO})\text{I}_2$ durch Umsetzung mit Et_2NH einen mit Phosphanen stabilisierten Nickelcarbamoylkomplex⁴⁶⁾.

4.3 Eigenschaften von $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{Ni}(\text{CONEt}_2)\text{I}$ (7b)

Naturgemäß wird bei der Hydrolyse einer metallorganischen Verbindung das Metallatom am Kohlenstoff gegen ein Proton ausgetauscht. In diesem Sinne wird beispielsweise aus LiCONEt_2 im Zuge der Protonolyse N,N-Diethylformamid gebildet⁴⁷⁾. Entsprechend sollte die Hydrolyse von 7b verlaufen.

Bei der Protonolyse von 7b in einer etherischen Lösung mit 2 N H_2SO_4 wurde aber überraschenderweise ein Moläquivalent CO freigesetzt, und in der Lösung war kein Formamid nachweisbar. Bei Einwirkung von 2 N NaOH auf eine Lösung von 7b wurde zunächst keine Gasentwicklung beobachtet. Erst beim anschließenden Ansäuern mit 2 N H_2SO_4 entwickelte sich Kohlendioxid.



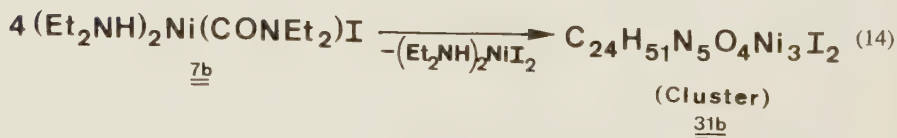
Schema 11

Eine einfache Erklärung für diese Phänomene wäre die folgende: Bei der Protonolyse von 7b reagiert der Amidstickstoff nukleophil mit einem Proton zu 28, woraufhin Et_2NH ab-

gespalten (Bildung von Ammonium-Salz) und CO freigesetzt wird. Abweichend hiervon wird bei der Hydrolyse unter basischen Bedingungen der Carbonyl-Kohlenstoff nukleophil von OH^- angegriffen, so daß sich 29 bildet. Durch Ansäuern entsteht aus 29 Diethylcarbaminsäure (30), die sich rasch zu Et_2NH und CO_2 zersetzt⁴⁸⁾.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß zwischen 7b und einem Lithiumcarboxamid ein deutlicher Unterschied besteht. Während der Carbonylkohlenstoff im LiCONEt_2 ein nukleophiles Zentrum darstellt⁴⁷⁾, liegt im Gegensatz dazu bei der Carbamoylgruppe in 7b offensichtlich die gleiche Polarisierung wie bei Carbonsäureamiden $\text{R}'\text{CONR}_2$ vor.

Die Untersuchungen über Eigenschaften und Aufbau von 7b führten zu Schwierigkeiten, denn es zeigte sich, daß rasch der stabile Ni_3 -Cluster 31b entsteht⁴⁶⁾, sobald 7b bei Raumtemperatur in organischen Lösungsmitteln, wie THF, Toluol, Et_2O , Pentan etc., gelöst bzw. suspendiert wird. Diese Reaktion läßt sich durch einen großen Amin-Überschuß oder bei tiefer Temperatur erheblich verlangsamen. Paramagnetische Verunreinigungen verhindern jedoch die Aufnahme von NMR-Spektren, wobei unklar bleibt, ob diese bereits bei der Darstellung von 7b oder erst nach erneutem Lösen im Verlauf der NMR-Messung entstanden sind.



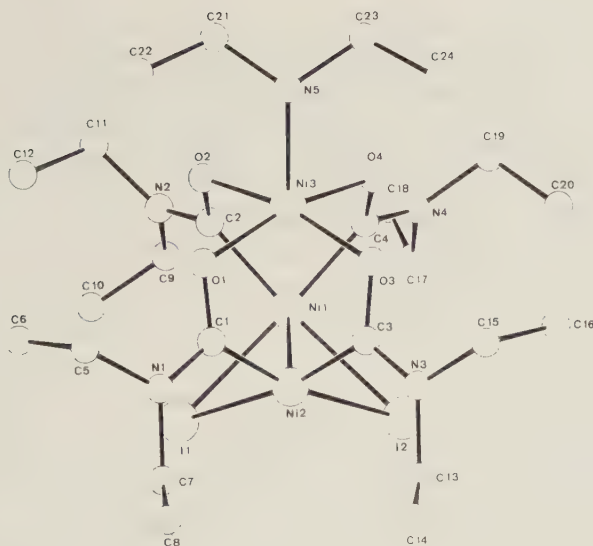


Abb. 2: Kristallstruktur von 31b

Es wurde daher versucht, Einkristalle zu züchten, um mittels Röntgenbeugung die Struktur von 7b zu ermitteln. Es gelang zwar, wohlausgebildete Kristalle zu erhalten, diese zerfielen aber beim Trocknen unter Abgabe des noch im Kristallgitter vorhandenen Lösungsmittels in ein mikrokristallines Pulver. Wie weitere noch zu schildernde Umsetzungen zeigten, bleiben dabei die chemischen Eigenschaften des Carbamoyl-Komplexes erhalten.

Für die in Abschnitt 3 beschriebenen Carbamoylierungen von Alkenen diene $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiBr}_2$ (1a) als Startkomplex. Bei Einsatz des $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiI}_2$ (1b) statt 1a zeigte sich häufig, daß I_2 abgespalten wurde, das dann unerwünschte Nebenreaktionen auslöste. Deshalb bestand nun die Absicht, auch den entsprechenden Carbamoylnickelbromid-Komplex 7a zu isolieren, um seine Eigenschaften zu untersuchen und sein Reaktionsverhalten zu testen.

4.4 Versuche zur Variation des Halogenids

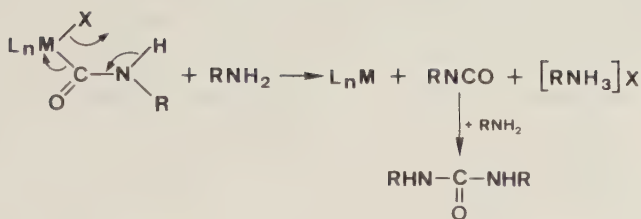
Im ersten Versuch zur Umsetzung des $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiBr}_2$ (1a) mit CO und Et_2NH wurden die gleichen Bedingungen ($T = 15^\circ\text{C}$, $p_{\text{CO}} \sim 1 \text{ bar}$, $\text{LM} = \text{Et}_2\text{NH}/\text{THF}/\text{Et}_2\text{O} (2:1:1)$) wie bei

der Herstellung des Carbamoylnickeliodid-Komplexes (7b) eingehalten. Im Gegensatz zu $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiI}_2$ (1b) nahm dieser Ansatz ein Moläquivalent CO statt in 20 Minuten erst innerhalb von 16 Stunden auf. Die Reaktivität wird demnach ganz entscheidend von der Art des Halogenids beeinflusst. Nicht umgesetztes 1a und das im Verlauf der Reaktion gebildete $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Br}$ wurden abgetrennt. Beim Abkühlen der Lösung kristallisierte ein brauner Feststoff aus, dessen Elementaranalyse und IR-Spektrum nicht der angestrebten Verbindung 7a, sondern dem Ni_3 -Carbamoylbromid-Cluster 31a entsprachen. Anscheinend ist das Diethylamin nicht in der Lage den zunächst entstehenden Carbamoylnickelbromid-Komplex 7a ausreichend zu stabilisieren, so daß er unter den gegebenen Bedingungen rasch zu 31a abreagiert. Wiederholt man den Versuch bei erhöhter Temperatur ($\sim 40^\circ\text{C}$), so verläuft zwar die CO-Aufnahme rascher (~ 3 Stunden), aber es läßt sich ebenfalls nur 31a isolieren. Bei -10°C ist eine CO-Aufnahme dagegen kaum noch wahrnehmbar.

Aus der Bildung von 31a läßt sich ableiten, daß der Carbamoylnickelbromid-Komplex 7a zwar im Verlauf der Reaktion entstanden sein muß, das Et_2NH aber offenbar nicht in der Lage ist, diesen ausreichend zu stabilisieren. In weiteren Versuchen sollte daher geklärt werden, ob sich die sterischen und elektronischen Eigenschaften anderer Amine ausnutzen lassen, um eine Stabilisierung des Carbamoylnickelbromid-Komplexes zu erreichen. Dabei sollten die Amine zunächst am reaktiveren Nickeliodid getestet und die so gewonnenen Erfahrungen auf NiBr_2 übertragen werden.

4.5 Versuche zur Variation des Amins

Der Einsatz primärer Amine verbot sich von vorn herein, da damit zu rechnen ist, daß nach Bildung der am Nickel fixierten Carbamoylgruppe unter dem Einfluß überschüssigen Amins Folgereaktionen eintreten. So wird bei entsprechenden Wolframcarbamoyl-Komplexen die reduktive Eliminierung von Isocyanat beschrieben, das dann mit weiterem Amin zu Harnstoff-Derivaten reagiert⁴⁹⁾. Dieses Ergebnis korreliert mit der Beobachtung, daß bei der Herstellung von Oxalsäureamiden aus primären Aminen und CO an NiBr_2 auch immer nennenswerte Mengen von Harnstoff-Derivaten anfielen²⁷⁾.



Schema 12

Bei Verwendung sekundärer Amine ist eine derartige Reaktion naturgemäß nicht möglich. Wie Vorversuche mit dem aromatischen Amin N-Methylanilin und NiI_2 zeigten, entstehen jedoch keine Carbamoylierungsprodukte, d. h. die entsprechenden Derivate des Oxalsäureamids, Formamids oder Harnstoffs. Offensichtlich reicht die Basizität aromatischer Amine zur Ausbildung einer Carbamoylgruppe am Nickel nicht aus. Deshalb wurden nur sek. aliphatische Amine für weitere Versuche verwendet. Der Einsatz von Dimethylamin wurde nicht in Erwägung gezogen, da es unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen gasförmig ist und wegen des geringen Raumbedarfs von Me_2NH die Bildung von $(\text{Me}_2\text{NH})_4\text{NiI}_2$ nicht auszuschließen ist⁵⁰⁾. Die Wahl fiel daher auf Cy_2NH , iPr_2NH und Pyrrolidin, da sie ähnliche pK-Werte⁵¹⁾ wie Et_2NH aufweisen und sterisch anspruchsvoll sind. Sie sollten aufgrund ihrer Basizität in der Lage sein, mit Nickelsalzen Amin-Komplexe des Typs L_2NiX_2 zu bilden. Unklar war jedoch, welchen Einfluß die sterischen Verhältnisse auf die Produktbildung haben.

Cy_2NH liefert mit NiI_2 keinen Komplex. Unter CO-Atmosphäre wurde keine Carbamoyl-Verbindung erhalten. Vermutlich verhindern die voluminösen Cyclohexylreste eine Annäherung der Amine ans Nickel(II)iodid. So wird beispielsweise auch vom sterisch anspruchsvollen Triethylamin berichtet, daß es keine Amin-Komplexe mit Nickel(II)iodid bildet⁵⁰⁾.

sek. Amin	pK-Werte ⁺⁾	Amin-Komplexe
Et ₂ NH	10.93	(Et ₂ NH) ₂ NiI ₂ [giftgrün]
Pyrrolidin	11.11	(C ₄ H ₉ N) ₂ NiI ₂ [graugrün]
iPrNH	11.20	(iPr ₂ NH) ₂ NiI ₂ [grün]
Cy ₂ NH	11.25	nicht entstanden

⁺⁾ in wäßr. Lsg bei 25 °C

Tabelle 1

Aus iPr₂NH und Pyrrolidin entstehen dagegen mit NiI₂ die entsprechenden Addukte. Läßt man auf diese dann CO in Gegenwart von überschüssigem Amin einwirken, so sind dennoch keine Carbamoyl-Komplexe zu erhalten, was vermutlich wiederum auf einem sterischen Effekt beruht.

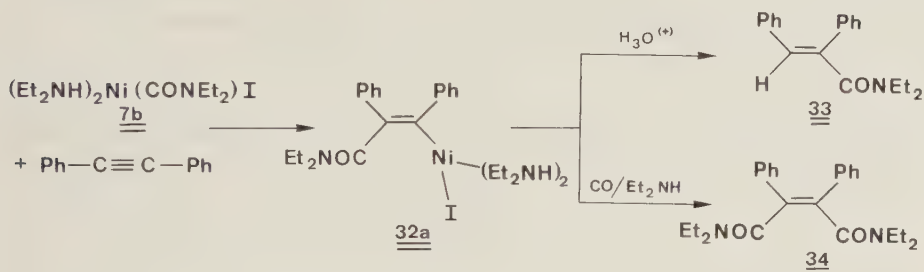
Bei den analogen Versuchen mit NiBr₂ wurde erwartet, daß die angestrebten Carbamoylnickelbromid-Komplexe aufgrund des geringeren Ionendurchmessers des Bromids doch zu isolieren sind. Aber auch hier trat keine Reaktion ein. Die Untersuchungen wurden daher mit dem Carbamoylnickeliodid 7b fortgeführt. In Abschnitt 4.7.1 wird noch darüber berichtet, wie sich ein Ligandenaustausch des an 7b fixierten Et₂NH unter Erhalt des CONEt₂-Restes auf die Reaktivität des jeweiligen Carbamoyl-Komplexes auswirkt.

Wie schon in der Aufgabenstellung angeführt, sollte nun untersucht werden, ob und welche ungesättigten Substrate in die NiC-σ-Bindung von 7b zu insertieren sind. Verbindungen mit CX-Mehrfachbindungen, wie z.B. Imine, Aldehyde⁵²⁾ oder Nitrile⁵³⁾, die sicherlich ein ausgeprägtes nukleophiles Verhalten zeigen, schieden von vorn herein als Substrate aus, da Nebenreaktionen mit Et₂NH zu erwarten waren.

4.6 Reaktionen des (Et₂NH)₂Ni(CONEt₂)I (7b) mit Alkinen

Bekannt ist, daß bei der Umsetzung von 7b mit Diphenylethin der Alkenylnickel(II)komplex

32a entsteht, der sich anhand des Hydrolyseprodukts 33 identifizieren ließ. Die Einwirkung von CO und Et₂NH auf 32a führt zu 34³¹⁾. Der Alkenylnickel-Komplex 32a stellt somit eine Zwischenstufe bei der Herstellung von Diphenylmaleinsäurediamid 34 aus Diphenylethin, CO und Et₂NH unter Verwendung von Nickel(II)halogeniden im Eintopfverfahren dar.



Schema 13

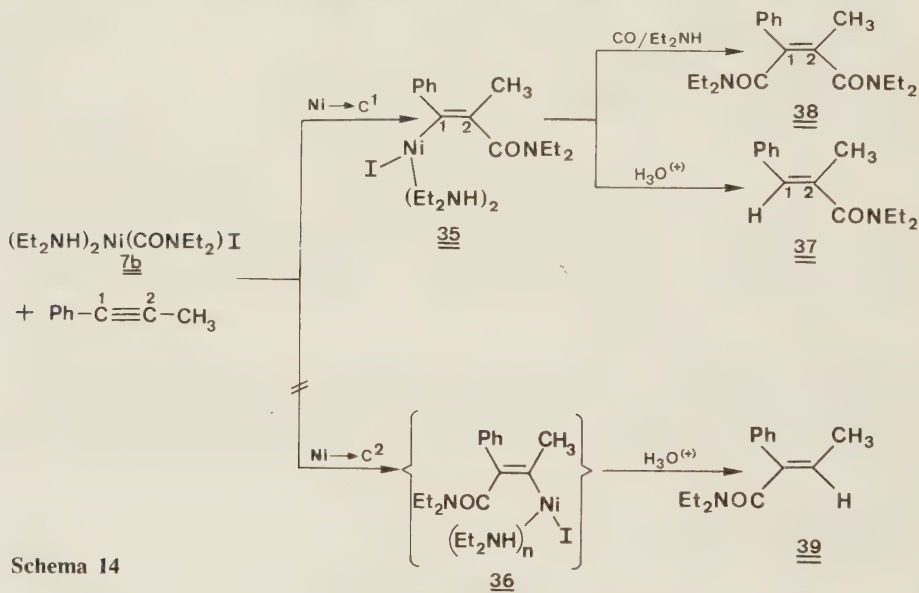
Im Zuge der weiteren Untersuchungen war zu prüfen, ob sich diese Reaktion verallgemeinern läßt, d.h. ob z.B. 1-Phenylpropin oder auch nicht aromatisch substituierte Alkine analog reagieren.

4.6.1 mit 1-Phenylpropin

Im 1-Phenylpropin liegen aufgrund der unsymmetrischen Substitution der CC-Dreifachbindung andere elektronische und sterische Verhältnisse als beim Diphenylethin vor. Vor allem aber können zwei isomere CC-Verknüpfungsprodukte gebildet werden.

Wenn eine Insertion eintritt, sollte die Regioselektivität der CC-Verknüpfungsreaktion anhand des Hydrolyseprodukts erkennbar sein. Erfolgt eine Addition des Ni an C1, so ist mit der Bildung von 35 zu rechnen, aus dem im Zuge der Protonolyse 37 freigesetzt wird. Verläuft die Addition in umgekehrter Richtung sollte bei der Hydrolyse von 36 2-Phenylbutensäureamid (39) entstehen. Bei der Einwirkung von 1-Phenylpropin auf 7b (Molverhältnis ca. 1:1) in Et₂NH/Et₂O (1:1) (20 °C) fiel nach einiger Zeit ein grüngelber

Feststoff (Fp.: 169 °C) aus. Die Elementaranalyse belegt, daß es sich bei dem angefallenen Nickel-Komplex um das 1/1 Verknüpfungsprodukt von 1-Phenylpropin mit 7b handelt. Auch das IR-Spektrum zeigt an, daß eine Reaktion eingetreten ist, da die Carbamoyl-Bande nun bei 1610 cm⁻¹ liegt (-CONEt₂ in 7b bei 1480 cm⁻¹). Die Protonolyse sollte Aufschluß über die Art des Verknüpfungsproduktes geben. Eine NMR-spektroskopische Analyse des 1/1 Adduktes war nicht möglich, da der Komplex schwerlöslich ist.



Schema 14

Die Protonolyse mit 2 N H₂SO₄ lieferte eine farblose Flüssigkeit. Die gaschromatographische Analyse zeigte, daß kein Isomerengemisch vorlag. Das IR-Spektrum weist eine CO-Valenschwingungsbande bei 1620 cm⁻¹ aus (α,β -ungesättigtes Carbonsäureamid), und die Molmasse von m/z 217 macht deutlich, daß entweder 37 oder 39 entstanden ist. Durch das ¹H-NMR-Spektrum ist schließlich eine Zuordnung möglich; es handelt sich eindeutig um 2-Methylzimtsäureamid (37) und nicht um 39.

Dieses Ergebnis belegt, daß eine CC-Verknüpfung zwischen Ni und C1 unter Bildung von 35 eingetreten ist. Ob die beobachtete Regioselektivität auf elektronische oder sterische

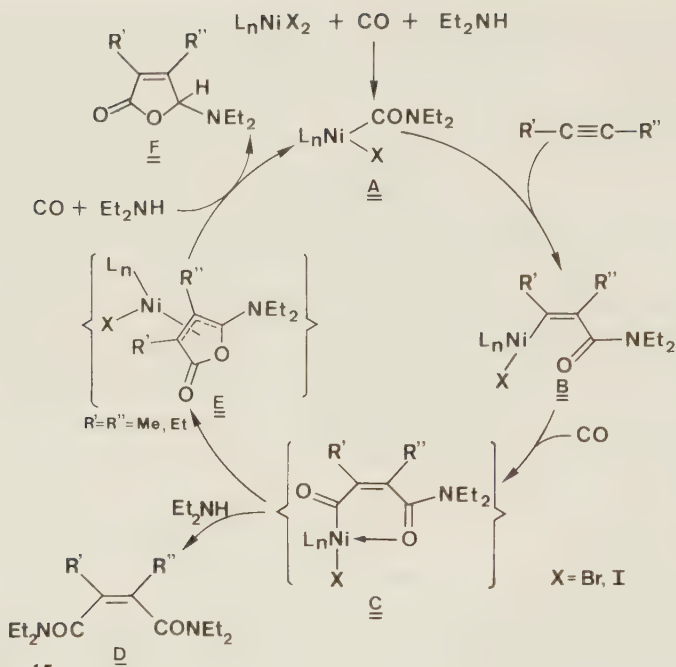
Effekte zurückzuführen ist, kann nicht entschieden werden.

Im nächsten Schritt war zu prüfen, ob aus 35 unter Einwirkung von CO und Et_2NH das Maleinsäurederivat 38 entsteht.

Ein erster orientierender Versuch wurde mit 35 in THF/ Et_2O bei 20 °C und einem CO-Partialdruck von ~ 1 bar durchgeführt (analoge Bed. wie bei 32a). Dabei war aber nur eine geringfügige CO-Aufnahme (ca. 2 Moläquivalente statt der erwarteten 5 Moläquivalente) zu beobachten und das angestrebte dicarbamoylierte Produkt in der Reaktionsmischung nicht nachweisbar. Erst bei drastischeren Bedingungen ($T = 70$ °C, $p_{\text{CO}} \sim 15$ bar) ließ eine rasche CO-Aufnahme auf eine Reaktion schließen. Bei der Aufarbeitung fiel ein farbloser Feststoff an, bei dem es sich um das angestrebte Methyl-phenyl-maleinsäurediamid (38) handelt (23 % Ausbeute).

Dieses Ergebnis zeigt erneut, daß bei der Dicarbamoylierung von Alkinen an $(\text{Et}_2\text{NH})\text{NiX}_2$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) mehrere abfangbare Stufen einer Reaktionsfolge durchlaufen werden. Nach Bildung des Carbamoylnickel-Komplexes inseriert das Alkin in dessen $\text{NiC}-\sigma$ -Bindung, wobei 35 entsteht. Eine sich anschließende erneute Carbamoylierung liefert dann im Zuge einer reduktiven Eliminierung (Bildung von $\text{Ni}(0)$) das Produkt 38.

Bereits in der Einleitung wurde berichtet, daß bei Umsetzung dialkylsubstituierter Alkine, wie 2-Butin, 3-Hexin etc., mit $\text{CO}/\text{Et}_2\text{NH}$ an Nickel(II)bromid 1a in Abhängigkeit vom CO-Partialdruck entweder stöchiometrisch Maleinsäurederivate ($p_{\text{CO}} \sim 15$ bar) oder aber katalytisch Amino- γ -lactone ($p_{\text{CO}} \sim 1$ bar) gebildet werden²⁸. Obwohl zwei verschiedene Produkte erhalten werden, ist offenbar doch von einem gemeinsamen Startkomplex A auszugehen:



Schema 15

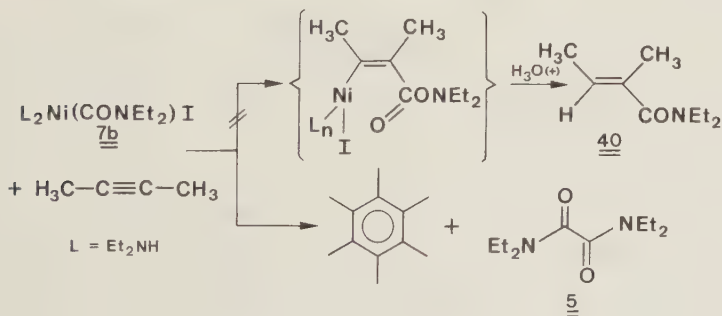
Im ersten Schritt erfolgt die Insertion des Alkins in die Metall-Kohlenstoff-Bindung von A unter Bildung von B. - Alkenylnickel-Komplexe vom Typ B lassen sich abfangen, wenn $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Ph}$ bzw. $\text{R}' = \text{Ph}$, $\text{R}'' = \text{Me}$ ist. - Ein anschließender CO-Einschub führt zu C. In Abhängigkeit vom eingesetzten Alkin entsteht entweder in einer stöchiometrischen Reaktion mit Et_2NH das Dicarbonsäureamid D oder vom bisherigen Reaktionsverlauf abweichend in einem intramolekularen Ringschluß F ($\text{R}' = \text{R}'' = \text{Me, Et}$). Möglicherweise wird dabei die Zwischenstufe E durchlaufen, die unter dem Einfluß von CO durch Et_2NH protonolysiert wird, so daß zum einen das Amino- γ -lacton (F) entsteht und zum anderen der Start-Komplex A regeneriert wird. Mo- und W-Komplexe des Typs E wurden bereits von Stone et al. synthetisiert und ihre Struktur mittels Röntgenbeugung bestimmt⁵⁴⁾.

Es galt zu versuchen, den Zwischen-Komplex B auch beim Einsatz von 2-Butin abzufan-

gen. Wenn dies gelingt, könnte der vorgeschlagene Zyklus durch weitere Umsetzung von B mit CO zu C oder sogar E abgesichert werden. Damit ergäbe sich u. U. die Möglichkeit, den Einfluß des CO-Partialdrucks auf die Reaktionssteuerung zu studieren.

4.6.2 mit 2-Butin

Im ersten orientierenden Versuch wurde geprüft, ob 2-Butin überhaupt mit 7b in $\text{Et}_2\text{NH}/\text{Et}_2\text{O}$ (1:1) bei RT reagiert. Im Verlauf mehrerer Tage veränderte sich die Farbe von rot nach dunkelbraun. Dies deutete auf eine Reaktion hin. Wenn 2-Butin in gleicher Weise wie die bisher eingesetzten Alkine insertiert, so sollte die Protonolyse Tiglinsäureamid (40) liefern. Das angestrebte Verknüpfungsprodukt 40 ließ sich jedoch nur in geringer Menge (~ 1 % Ausbeute) nachweisen. Stattdessen war als Hauptprodukt Hexamethylbenzol und daneben noch Oxamid 5 entstanden. In einer Reihe weiterer Versuche wurde durch die Variation des Lösungsmittels (THF, Toluol), der Molverhältnisse und der Temperatur von 20 – 80 °C geprüft, ob die Ausbeute an 40 zu steigern sei. Dies gelang jedoch nicht. Die der Insertion vorgelagerte Fixierung von 2-Butin an 7b ist offenbar durch seine hohe Elektronendichte nicht möglich (ungünstige HOMO-Alkin- LUMO-Nickel(II)- bzw. LUMO-Nickel(II)- HOMO-Alkin-Wechselwirkung).



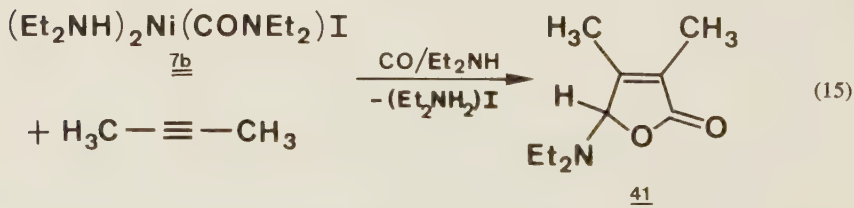
Schema 16

Somit wird erneut deutlich, daß sich 2-Butin in seiner Reaktionsfähigkeit von Diphenylethin und 1-Phenylpropin unterscheidet, denn bekanntlich läßt es sich mit AlCl_3

zum Hexamethyl-Dewarbenzol bzw. Hexamethylbenzol trimerisieren⁵⁵⁾. Im vorliegenden Fall wird das 2-Butin offenbar durch Nickel(0) oligomerisiert⁵⁶⁾, das vermutlich durch eine reduktive Eliminierung aus einem Bis-carbamoylnickel-Komplex – Abspaltung von Oxamid 5 – entstanden ist. Wie sich dieser gebildet hat, wurde jedoch nicht weiter untersucht.

Obwohl es nicht gelang, das 1/1 Additionsprodukt aus 7b und 2-Butin zu erhalten, sollte nun nachgewiesen werden, daß der Carbamoylnickeliodid-Komplex 7b unter CO-Atmosphäre als Startkomplex A bei der Bildung von Amino- γ -lacton fungiert (siehe Schema 15).

Eine Temperatur von 100 °C, die bei der Einwirkung von CO bar auf eine Mischung von $(Et_2NH)_2NiBr_2$ (1a), 2-Butin und Et_2NH für einen katalytischen Reaktionsverlauf notwendig war²⁸⁾, erwies sich bei der Umsetzung von 2-Butin mit 7b (Molverhältnis 25:1) unter CO-Atmosphäre als zu hoch, denn es fielen nur Zersetzungsprodukte an. Erst nach Absenken der Temperatur auf 45 °C wurde die optimale Ausbeute von 86 % erzielt. Die Reaktion verläuft trotz eines Substratüberschusses nur stöchiometrisch.



Dieses Ergebnis zeigt jedoch, daß der isolierte Carbamoylnickeliodid-Komplex 7b in der Tat die Ausgangsverbindung des Katalysezyklus' darstellt. Offensichtlich beeinflußt Kohlenmonoxid die Reaktivität von 7b entscheidend. Denn während bei Abwesenheit von CO das Insertionsprodukt 40 nur in Spuren gebildet wird, erhält man unter CO-Atmosphäre 41 nahezu quantitativ. Es stellte sich nun die Frage, ob der Wechsel vom Bromid zum Iodid die katalytische Aktivität gravierend senkt. Wenn dies der Fall ist, sollte es bei der Umsetzung von 2-Butin mit $(Et_2NH)_2NiI_2$ (1b) CO und Et_2NH in der Eintopfreaktion zu einer Ausbeuteverminderung kommen. In verschiedenen Versuchen, bei denen die Temperatur von

45 – 100 °C und der CO-Partialdruck von 0.7 – 3 bar variiert wurden, gelang es nicht, die Ausbeute an 41 über 73 % zu steigern. Daraus geht hervor, daß das Iodid tatsächlich den Katalysator desaktiviert. Es bleibt jedoch ungeklärt, auf welche Weise dies geschieht.

Da kein Insertionsprodukt vom Typ B durch Einwirkung von 2-Butin auf 7b erhalten werden konnte, galt es nun festzustellen, ob 7b durch verschiedene Maßnahmen aktiviert werden kann, um auf diesem Wege doch einen Alkenylnickel-Komplex zu erhalten. Hierzu bieten sich mehrere Varianten an:

- a) Ligandenaustausch (Et_2NH gegen Phosphane o. a.),
- b) Zugabe von Lewis-Säuren (Donator/Akzeptor-Wechselwirkung) oder
- c) Substitution des Iodid durch ein komplexes Anion (Bildung eines Kationen-Komplexes)

Hierdurch könnten sich die elektronischen und sterischen Verhältnisse am Carbamoyl-Komplex so verändern, daß auch nicht aktivierte CC-Mehrfachbindungssysteme unter Insertion reagieren.

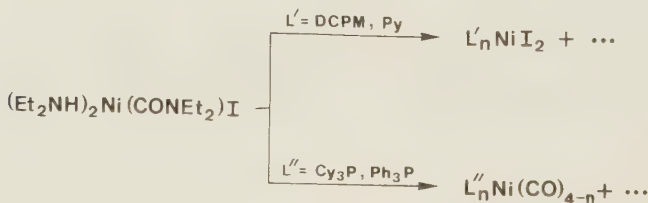
4.7 Versuche zur Aktivierung von 7b

4.7.1 durch Variation der Liganden

Phosphane unterscheiden sich prinzipiell dadurch von Aminen, daß sie 3d-Orbitale niedriger Energie am P-Atom besitzen. Daher fungieren erstere bei der Koordination an Übergangsmetalle als σ -Donor- und auch als π -Akzeptoren, während letztere nur σ -Donoreigenschaften aufweisen. Durch Überlappen besetzter d-Orbitale am Metall (HOMO) mit leereren d-Orbitalen am Phosphan (LUMO) resultiert eine Rückbindung, wobei Elektronen vom Metall abgezogen werden. Die Folge davon ist, daß Liganden dieses Typs fester gebunden werden und die Elektronendichte am Zentralatom abnimmt. Eine Sonderstellung nehmen Systeme mit einer $>\text{C}=\text{N}$ -Gruppierung ein, wie Pyridin, Imine etc., die in erster Linie eine σ -Donor-Funktion besitzen, deren π^* -Orbitale gegenüber den d-Orbitalen des Metalls aber auch als schwache π -Akzeptoren wirksam werden können⁵⁷⁾.

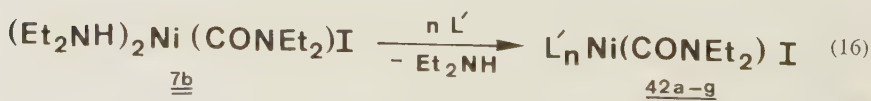
Um festzustellen, ob sich das an 7b fixierte Et_2NH teilweise oder vollständig durch andere Liganden ersetzen läßt, wurden die Stickstoffbasen Pyridin, TMED und bipy, die Phosphane DCPM, Cy_3P , PPh_3 , PEtPh_2 , PEt_2Ph , PNP und das Aminophosphan $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2$ eingesetzt.

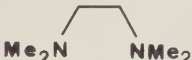
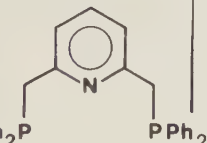
Die ersten Versuche das Et_2NH in 7b zu substituieren, führten zur Zersetzung des Carbamoyl-Komplexes. So fiel nach der Zugabe von Pyridin bzw. DCPM Py_4NiI_2 bzw. $(\text{DCPM})_m(\text{NiI}_2)_n$ ($m = 1, n = 1,2$ oder $m = 2, n = 2$) an, während bei Verwendung von Ph_3P und Cy_3P ligandstabilisierte Nickelcarbonyl-Verbindungen isoliert wurden (Nachweis durch IR). Aus welchen Gründen eine Zersetzung eingetreten war, wurde nicht weiter untersucht.



Schema 17

Der angestrebte Ligandenaustausch gelang schließlich bei Einsatz der in Tabelle 2 aufgeführten Liganden. Komplexe vom Typ $\text{L}_n\text{Ni}(\text{CONEt}_2)\text{I}$ fielen als unterschiedlich gefärbte Feststoffe an. Die Charakterisierung von 42a–f erfolgte sowohl durch Elementaranalyse als auch IR-spektroskopisch. Nur bei 42e wies das Massenspektrum einen Molekülpeak (m/z 570) aus, während bei den übrigen Carbamoyl-Komplexen lediglich Thermolysefragmente auftraten.



	$L'_n \ (n=2)$	$\nu_{C=O} \ [cm^{-1}]$		$L'_n \ (n=1)$	$\nu_{C=O} \ [cm^{-1}]$
<u>7b</u>	Et_2NH	1480	<u>42d</u>		1490
<u>42a</u>	$PPhEt_2$	1545	<u>42e</u>	Dipy	1490
<u>42b</u>	PPh_2Et	1550	<u>42f</u>		1550
<u>42c</u>	$PEt_3^{*)}$	1560	<u>42g</u>		1550

*) Lit.⁴⁶⁾

Tabelle 2

Zwischen den in Tabelle 2 aufgeführten CO-Valenzschwingungsbanden und der Reaktivität der Carbamoyl-Komplexe könnte, in erster Näherung betrachtet, eine Korrelation bestehen⁵⁸⁾. Bekanntlich ist der mit PEt_3 stabilisierte Komplex 42c keinen Insertionsreaktionen zugänglich⁴⁶⁾. Da die übrigen phosphanstabilisierten Carbamoyl-Komplexe 42a-b und 42f-g nahezu die gleiche CO-Valenzschwingungsbande aufweisen, sollte auch eine Reaktion mit 2-Butin unwahrscheinlich sein.

So zeigte sich bei Einwirkung von 2-Butin auf jeweils eine Lösung der entsprechenden Komplexe 42a-b und 42f-g in THF (Molverhältnis 1:5) bei Raumtemperatur keine Veränderung. Die hydrolytische Aufarbeitung lieferte in Übereinstimmung mit der Beobachtung weder Tiglinsäureamid (40) noch andere carbamoylierte Produkte.

Im Gegensatz dazu wiesen die mit den chelatisierenden Stickstoffbasen TMED und bipy stabilisierten Carbamoyl-Komplexe 42d bzw. 42e nahezu die gleichen Bandenlagen auf wie die Ausgangsverbindung 7b, so daß eine Insertionsreaktion des 2-Butins mit diesen erfolgversprechender erschien. In Lösung waren der (TMED)- 42d und Bipy-Nickelcarbamoyl-Komplex 42e bei RT ohne Ligandenüberschuß stabil. Sie konnten auch unter drastischeren Bedingungen eingesetzt werden, ohne daß eine Zersetzung, wie von 7b, zum Ni₃-Cluster eintrat. Obwohl bei der Umsetzung mit 2-Butin in verschiedenen Ansätzen sowohl das Lösungsmittel (Et₂O, Toluol, Hexan) als auch die Temperatur im Bereich von 20 – 70 °C variiert wurden, erfolgte nicht die angestrebte Insertion. Sogar Versuche, das reaktivere Diphenylethin mit 42d-e umzusetzen, scheiterten. Die Ursache für die mangelnde Reaktionsfähigkeit ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß bei 42d-e entweder tetraedrische Komplexe vorliegen, oder die chelatisierenden Liganden an den quadratisch-planaren Komplexen besonders stabilisierend wirken. Abschließend bleibt festzuhalten, daß ein Ligandenaustausch an 7b mit den hier eingesetzten Liganden nicht zu der erwarteten Aktivierung führt.

Obwohl es prinzipiell möglich sein sollte, mit geeigneten Liganden eine Aktivierung der Nickel-Carbamoylbindung zu erreichen, wurde die Suche nach diesen nicht fortgesetzt. Die Versuche erschienen sinnvoller, durch Zugabe einer Lewis-Säure die Reaktivität von 7b eventuell zu erhöhen.

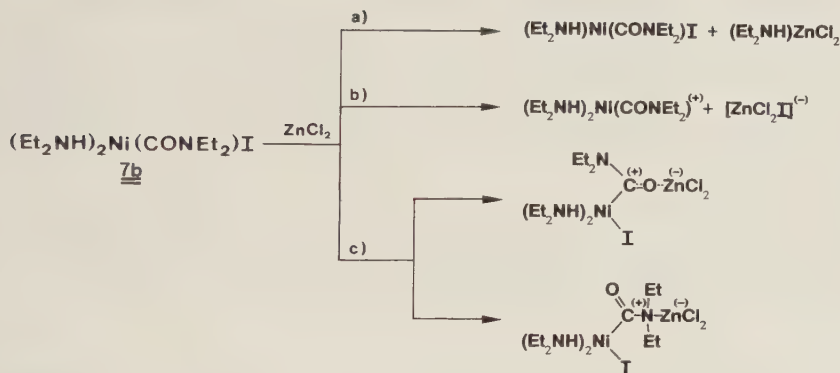
4.7.2 durch Zinkchlorid

Bei Lewis-Säuren handelt es sich um Elektronen-Akzeptoren, die in der Lage sind, die verschiedenen freien Elektronenpaare von 7b elektrophil anzugreifen:

- a) am N-Atom des Et₂NH-Liganden
- b) am Iodid unter Ausbildung eines at-Komplexes,
- c) am Carbonylsauerstoff bzw. Amidstickstoff.

Es war zu erwarten, daß bei a) durch Ligand- und bei b) durch Iodid-Abstraktion eine freie Koordinationsstelle entsteht. Im Fall c) könnte durch den Elektronenzug die Nickel-Carbamoylbindung geschwächt werden.

Es existiert eine Reihe von Lewis-Säuren des Typs MX_n ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Zn}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $n = 2, 3$) in unterschiedlicher Stärke. AlCl_3 ist in Gegenwart von 2-Butin für einen Einsatz nicht geeignet, da es – wie bereits erwähnt – in der Lage ist, dieses zum Hexamethyl-Dewarbenzol bzw. Hexamethylbenzol zu trimerisieren⁵⁵). Als Test-Reagens diene daher ZnCl_2 .



Schema 18

Nach der Zugabe von ZnCl_2 zu einer Mischung aus 7b und 2-Butin (Molverhältnis 1:1:7) in $\text{THF}/\text{Et}_2\text{O}$ (1:3) (-78°C) löste sich der Feststoff beim Erwärmen auf Raumtemperatur, wobei zwei flüssige Phasen gebildet wurden. Die hydrolytische Aufarbeitung lieferte jedoch nur in Spuren Tiglinsäureamid (40). Auch eine Erhöhung des Zn/Ni -Verhältnis von 1:1 auf 10:1 führte nicht zur Ausbeuteerhöhung.

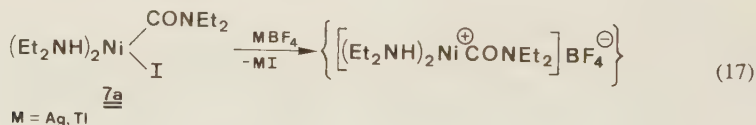
Das ZnCl_2 bewirkt demnach keine Aktivierung von 7b. Worauf die beobachtete Phasentrennung beruht (Zersetzung des Komplexes ?) wurde nicht weiter untersucht. Auch andere Lewis-Säuren dieses Typs gelangten nicht zum Einsatz, denn nun sollte eine Aktivierung durch die gezielte Ausbildung eines "Kationen-Komplexes" erreicht werden.

4.7.3 durch AgBF_4 und TIBF_4

Kationen-Komplexe zeichnen sich bekanntlich durch eine höhere Elektrophilie als die

entsprechenden Neutralkomplexe aus⁵⁹⁾. Daher wurde versucht, das Iodid des Carbamoylnickeliodid-Komplexes 7b durch BF_4^- zu ersetzen, das weniger stark koordiniert wird. Zunächst wurde AgBF_4 als Reagenz ausgewählt, da das Ag^+ -Ion den zusätzlichen Vorteil bietet, mit dem an 7b fixierten Et_2NH stabile Amin-Komplexe⁶⁰⁾ zu bilden. Dies könnte sicherlich zu einer weiteren Aktivierung führen.

Um zu erkennen, ob dies der Fall ist, wurde AgBF_4 bei -78°C portionsweise zu einer Suspension von 7b und 2-Butin (Molverhältnis 1:1:1.5) in $\text{THF/Et}_2\text{O}$ (1:1) gegeben. Beim Erwärmen auf RT erfolgte eine Farbveränderung von rot nach orange unter gleichzeitiger AgI -Abscheidung (60 % Ausbeute). Nach Abtrennen des AgI und Hydrolyse des Filtrats zeigte sich jedoch, daß die angestrebte CC-Verknüpfung nicht eingetreten war. Worauf die mangelnde Reaktionsfähigkeit zurückzuführen ist, bleibt offen. Eine mögliche Erklärung wäre, daß durch das Ag^+ -Ion am Carbamoylnickel-Komplex fixiertes Et_2NH abstrahiert wird, so daß es zu einer Destabilisierung kommt. Eine Zersetzung des Komplexes vor der Insertion des 2-Butin kann daher nicht ausgeschlossen werden.



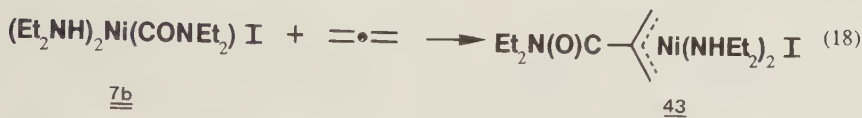
Deshalb wurde statt AgBF_4 das TlBF_4 ⁶¹⁾ eingesetzt, da dieses mit Et_2NH weniger stabile Amin-Komplexe bildet. Nach der Zugabe des TI -Salzes wurde zwar die Bildung von TII beobachtet, es ließ sich aber ebenfalls keine Aktivierung erreichen. Nach der Protonolyse war das angestrebte Tiglinsäureamid (40) wiederum nur in Spuren nachweisbar. Der durch Abstraktion des Iodids entstehende "Kationen-Komplex" ist für eine Insertionsreaktion des 2-Butin offenbar nicht reaktiv genug.

Abschließend bleibt festzuhalten, daß es mit keiner der vorstehenden Methode gelang, 7b für eine Insertion des 2-Butin zu aktivieren. So lieferte der Ligandenaustausch noch reaktionsträgere Carbamoyl-Komplexe. Weder die Zugabe einer Lewis-Säure noch die Substitution des Iodids durch BF_4^- führte zu einem Komplex, der eine Insertion von

2-Butin ermöglichte. Nach diesen enttäuschenden Ergebnissen wurden keine weiteren Versuche mehr zur Aktivierung von 7b unternommen. Es erschien aussichtsreicher herauszufinden, ob die NiC-σ-Bindung von 7b auch Insertionen von Alkenen zugänglich ist.

4.8 Reaktionen des $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{Ni}(\text{CONEt}_2)\text{I}$ (7b) mit Alkenen

Bekannt ist, daß eine Insertion von 1,2-Propadien in die NiC-Bindung von 7b möglich ist. Der dabei entstehende η^3 -(2-Carbamoyl)-allyl-nickelkomplex (43) wurde schon abgefangen und durch sein Protonolyseprodukt identifiziert³¹⁾. Die Reaktion verläuft regiospezifisch, wobei die Carbamoylgruppe mit dem C2 des 1,2-Propadiens verknüpft wird.



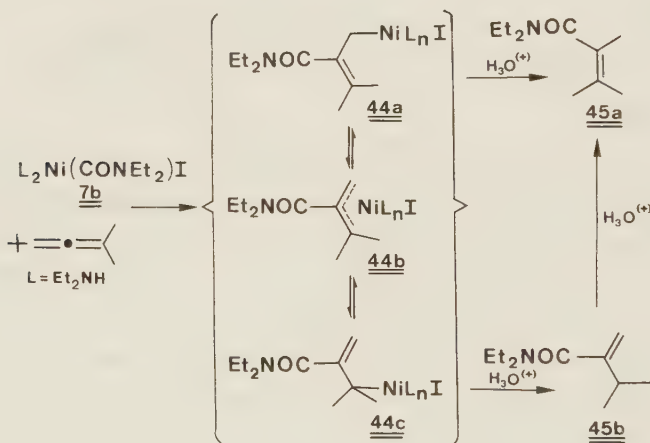
In den Abschnitten 3.2.1–3.2.4 ist bereits über Carbamoylierungen von Alkenen unter Verwendung von $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiBr}_2$ (1a) berichtet worden. Es lag daher nahe zu untersuchen, ob die dort eingesetzten Olefine auch mit dem isolierten Carbamoylnickeliodid-Komplex 7b reagieren, um so unter milderer Reaktionsbedingungen u. U. die dort postulierten Zwischenstufen zu erhalten. Im folgenden wird über die Untersuchungsergebnisse zur Umsetzung von 7b mit Dienen, wie 3-Methyl-1,2-butadien, 1,3-Butadien, und Monoenen, wie Styrol, (E)-Stilben, Norbornen, 3,3-Dimethylcyclopropan und Methylencyclopropan berichtet.

4.8.1 mit 3-Methyl-1,2-butadien (Dimethylallen)

Die Carbamoylierung von 3-Methyl-1,2-butadien an Nickel(II)halogeniden führt bekanntlich bevorzugt zu dem Amid 45a mit vollständig substituierter CC-Doppelbindung. In der Literatur³⁰⁾ wurde schon die Reaktionsfolge skizziert (Schema 19), unklar blieb jedoch, ob die Zwischenstufe wie schon bei der Umsetzung von 7b mit 1,2-Propadien zu 43 (Gl. 18) durch eine η^3 -Allylstufe wiederzugeben ist. Denn hier besteht die Möglichkeit, daß durch

die beiden CH_3 -Gruppen die Ausbildung einer η^1 -Allyl-Zwischenstufe bevorzugt ist. Um den sterischen bzw. elektronischen Einfluß der Methylgruppen auf die Struktur der Zwischenstufe zu erkennen, sollte versucht werden, durch Umsetzung von 3-Methyl-1,2-butadien (Dimethylallen) mit 7b den entsprechenden Nickel-Komplex abzufangen.

Bei der Einwirkung eines Moläquivalents 3-Methyl-1,2-butadien auf eine Suspension von 7b in $\text{Et}_2\text{O}/\text{Et}_2\text{NH}$ (1:1) löste sich nach einiger Zeit bei Raumtemperatur der Feststoff, wobei eine Trennung in zwei flüssige Phasen eintrat. Dies zeigte offensichtlich eine Reaktion an, die dann durch die Protonolyse bestätigt wurde. Sie lieferte das Säureamid 45a in 89 %iger Ausbeute.



Schema 19

Auf den ersten Blick sollte sich aus der Struktur von 45a zwingend der Aufbau der Zwischenstufe 44a ergeben. Da naturgemäß die Protonolyse an einem η^1 -Allyl-Komplex erfolgt, könnte nach der Hydrolyse von 44c aber eine säurekatalysierte Isomerisierung des Amids 45b auch zu 45a führen. Durch eine NMR-spektroskopische Untersuchung oder eine Kristallstrukturanalyse mittels Röntgenbeugung des 1/1 Additionsproduktes sollte sich dies klären lassen. Versuche mißlangen, den als Öl angefallenen Komplex aus den gebräuch-

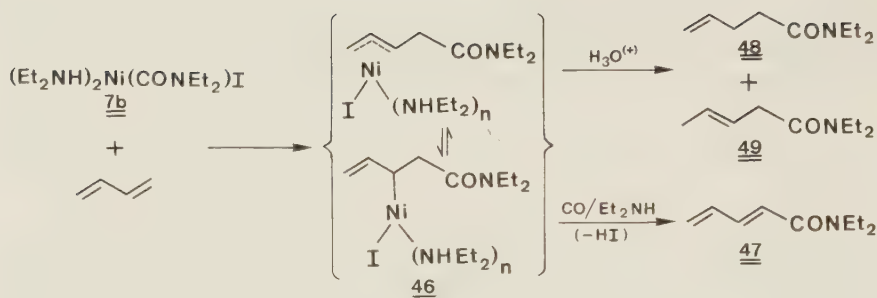
lichen Lösungsmitteln (Et_2O , THF, Toluol etc.) zu kristallisieren. Da immer noch paramagnetische Verunreinigungen vorhanden waren, ließ sich kein NMR-Spektrum aufnehmen. Es ist somit nicht möglich, Aufschluß über den Aufbau dieser Zwischenstufe zu erhalten.

Das Reaktionsprinzip wurde deshalb auf 1,2-Butadien (Methylallen) übertragen. Dieses reagierte mit 7b auch glatt zu 1/1 Additionsprodukten, die Protonolyse lieferte jedoch eine Produktpalette verschiedener Isomere. Aus diesem Grund erschien es aussichtslos, eine einheitliche Zwischenstufe zu isolieren. Nachdem die Reaktionsfähigkeit der kumulierten Diene gegenüber 7b ermittelt worden war, sollten die weiteren Untersuchungen auf konjugierte Diene ausgedehnt werden. Als einfachster Vertreter gelangte das 1,3-Butadien zum Einsatz.

4.8.2 mit 1,3-Butadien

Bei der Reaktion von 1,3-Dienen mit $\text{CO/Et}_2\text{NH}$ am Nickel(II)bromid oder -iodid zu Diencarbonsäureamiden wurden als Zwischenstufen η^3 -Allylnickel-Systeme postuliert, aus denen sich durch β -H-Eliminierung die korrespondierenden Diencarbonsäureamide ableiten²⁹⁾. Es sollte nun durch Einwirkung von 1,3-Butadien auf 7b in Gegenwart von $\text{CO/Et}_2\text{NH}$ festgestellt werden, ob sich das entsprechende Pentadiencarbonsäureamid 47 bildet. Wenn dies geschieht, könnte es u. U. möglich sein, das 1/1 Verknüpfungsprodukt aus 1,3-Butadien und 7b abzufangen.

Beim Erwärmen (60 °C) einer Mischung aus 7b, 1,3-Butadien und Et_2NH (Molverhältnis 1:5:3) in $\text{THF/Et}_2\text{O}$ (2:1) unter CO-Atmosphäre ($p_{\text{CO}} \sim 0.8$ bar) deutete eine Druckabnahme auf eine Reaktion hin. In Übereinstimmung hiermit lieferte die Hydrolyse das angestrebte Produkt 47 (Ausbeute 43 %). Da aus 1,3-Butadien und 7b unter dem Einfluß von $\text{CO/Et}_2\text{NH}$ das Pentadiencarbonsäureamid 47 zugänglich ist, sollte nun bei niedrigerer Temperatur in Abwesenheit von CO versucht werden, die postulierte η^3 -Allyl-Zwischenstufe 46 zu erhalten. Wenn dies gelingt, so wäre durch weitere Umsetzung dieses Komplexes mit $\text{Et}_2\text{NH/CO}$ ein Einblick in den Reaktionsablauf der Carbamoylierung möglich. Die Hydrolyse von 46 sollte dann 3- bzw. 4-Pentensäureamid liefern.



Schema 20

In verschiedenen Vorversuchen wurden das Lösungsmittel (THF, Et_2O , Toluol) und die Reaktionstemperatur (20 – 60 °C) variiert. Dabei ergab sich, daß bei 50 °C in Toluol/ Et_2NH (10:1) die Umsetzung von 1,3-Butadien mit **7b** (Molverhältnis 15:1) zu einer optimalen Ausbeute des angestrebten CC-Verknüpfungsproduktes führt. Im Verlauf der Umsetzung schied sich ein braunrotes Öl ab. Die Hydrolyse lieferte die erwarteten Pentensäureamide **48** und **49** im Verhältnis von ca. 1:1 (Gesamtausbeute 33 %). Hervorzuheben ist, daß bei allen Versuchen nie das Diencarbonsäureamid **47** erhalten wurde. Dies belegt, daß erst unter dem Einfluß von CO eine β -H-Eliminierung erfolgt.

Um nachzuweisen, daß in dem braunroten Öl tatsächlich die Vorstufe **46** des Pentadiencarbonsäureamid **47** enthalten ist, wurde eine Lösung davon in THF/ Et_2O unter den gleichen Bedingungen, wie zu Beginn des Abschnitts beschrieben, mit $\text{CO}/\text{Et}_2\text{NH}$ umgesetzt. Dabei fiel **47** in 27 %iger Ausbeute an, womit experimentell bestätigt ist, daß es sich bei **46** um die Vorstufe zur Bildung von **47** aus 1,3-Butadien, $\text{CO}/\text{Et}_2\text{NH}$ an $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiX}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) handelt. Versuche, den definierten Zwischenkomplex **46** durch Kristallisation zu isolieren, mißlangen. Somit bleibt offen, ob **46** durch eine η^3 - oder η^1 -Allyl-Struktur wiederzugeben ist.

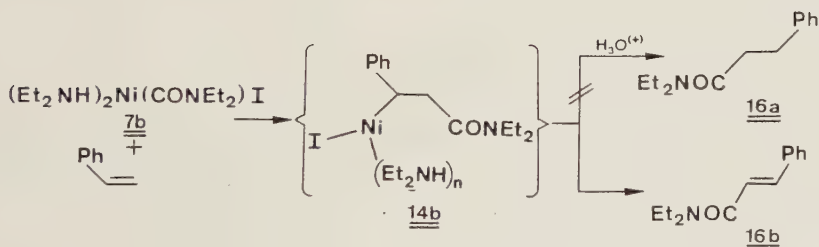
Nachdem gezeigt werden konnte, daß 1,2- und 1,3-Diene in die $\text{NiC}-\sigma$ -Bindung von **7b** insertieren, sollten nun auch Monoene in die Untersuchungen einbezogen werden. Zunächst

wurden Styrol und Stilben eingesetzt, da deren CC-Doppelbindungen durch Phenyl-Substituenten aktiviert sind.

4.8.3 mit Styrol und (E)-Stilben

Wie bereits in Abschnitt 3.2.2 gezeigt, entsteht aus Styrol und $\text{CO/Et}_2\text{NH}$ an 1a regiospezifisch das (E)-Zimtsäureamid (16b). Daher stellte sich die Frage, ob unter milden Bedingungen die nach einer 1/1 Verknüpfung des Styrols mit 7b resultierende Zwischenstufe 14b abzufangen ist. Sollte das der Fall sein, so könnte ihr Reaktionsverhalten getestet werden.

Bei der Einwirkung von Styrol auf 7b (Molverhältnis 3:1) in $\text{Et}_2\text{NH/Toluol}$ (1:20) bei 40 °C deutete eine Farbänderung von rot nach dunkelbraun auf eine Reaktion hin. Die hydrolytische Aufarbeitung lieferte nicht das erwartete 3-Phenylpropion- 16a, sondern das (E)-Zimtsäureamid 16b in 42 %iger Ausbeute. Wird die gleiche Reaktion bei verminderter Temperatur durchgeführt, läßt sich ebenfalls kein Zwischenkomplex aus der Addition von 7b an Styrol isolieren, sondern es verringert sich lediglich die Ausbeute an 16b.

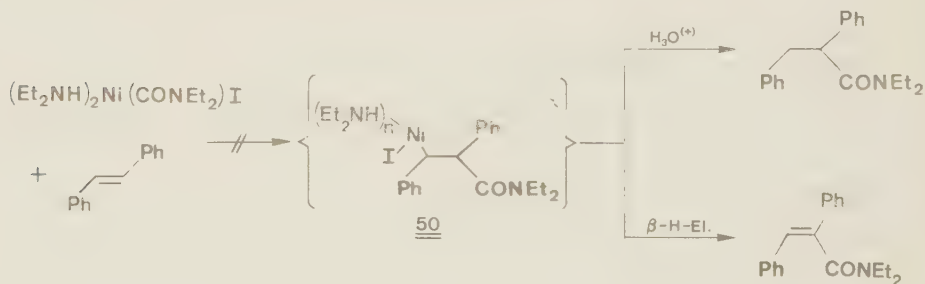


Schema 21

Dieses Ergebnis erscheint zunächst überraschend, da bei der Reaktion von 7b mit 1,2-Propadien, 3-Methyl-1,2-butadien oder 1,3-Butadien immer erst im Zuge der hydrolytischen Aufarbeitung das Additionsprodukt freigesetzt wurde. Eine β -H-Eliminierung

erfolgte z. B. beim 1,3-Butadien nur in Gegenwart von CO (siehe Abschn. 4.8.2). Es ist wohl auf den Einfluß des Phenylrestes zurückzuführen, daß im vorliegenden Fall schon unter milden Bedingungen (40 °C) in Abwesenheit von CO eine β -H-Eliminierung abläuft.

Da die Umsetzung von Styrol mit 7b glatt zu 16b führte, 14b aber nicht abzufangen war, erhob sich die Frage, ob eventuell bei Verwendung von (E)-Stilben die Zwischenstufe 50 zu erhalten ist. Wenn eine Addition von 7b an (E)-Stilben zu 50 erfolgt, ist die Wahrscheinlichkeit einer β -H-Eliminierung geringer, da sich in der β -Position jetzt nur noch ein Wasserstoffatom befindet. Es war jedoch nicht möglich, 7b mit (E)-Stilben umzusetzen; carbamoylierte Stilben-Derivate ließen sich in keinem Fall nachweisen.



Schema 22

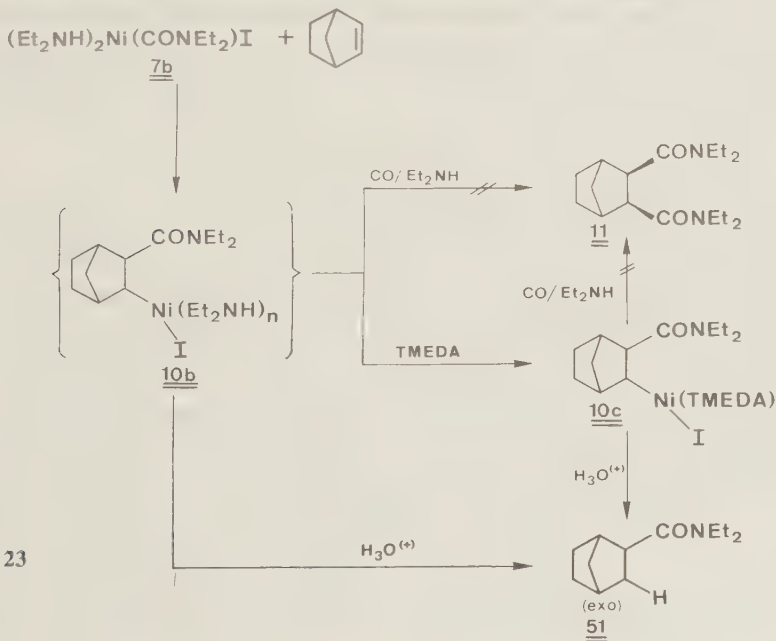
Die Reaktionshemmung könnte darauf zurückzuführen sein, daß (E)-Stilben im Vergleich zum Styrol sterisch anspruchsvoller ist. Darüber hinaus sind aber auch energetische Gründe in Betracht zu ziehen, denn im Stilben liegt ein konjugiertes System vor. Dieses wäre nach einer Addition in 50 aufgehoben.

Nachdem gezeigt wurde, daß sich 7b mit 1,2-Dienen, 1,3-Dienen und Styrol zu Carbonsäureamiden umsetzen läßt, sollten die Untersuchungen nun auf zyklische Alkene mit hoher Ringspannung ausgedehnt werden. Diese zeichnen sich bekanntlich durch eine besondere Reaktionsfreudigkeit in Bezug auf Insertionen in Metall-Kohlenstoffbindungen aus.

4.8.4 mit 2-Bicyclo[2.2.1]hepten (Norbornen)

Im Abschnitt 3.2.1 wurde gezeigt, daß aus 2-Bicyclo[2.2.1]hepten, CO und Et_2NH mit 1a in glatter Reaktion das dicarbamoylierte Norbornan 11 entsteht. Es war somit naheliegend, das Reaktionsverhalten dieses gespannten Cycloalkens gegenüber 7b zu prüfen. Sollte sich der Zwischenkomplex 10b isolieren lassen, so bestände die Möglichkeit, den Reaktionsverlauf zur Bildung von 11 abzusichern.

Bei der Einwirkung von 2-Bicyclo[2.2.1]hepten auf 7b (Molverhältnis 1:1), als Suspension in Et_2NH , erfolgte bei RT nach einiger Zeit die Auflösung des Feststoffs unter Bildung zweier flüssiger Phasen. Dies deutete auf eine Reaktion hin. Die hydrolytische Aufarbeitung der Reaktionsmischung lieferte nur eine Verbindung (GC), die als eine hellgelbe Flüssigkeit anfiel. Das IR-Spektrum weist auf eine Amid-Funktion hin (ν_{CO} 1640 cm^{-1}), während der Molekülpeak m/z 195 eine 1/1 CC-Verknüpfung des Norbornens mit dem Carbamoylrest zu 51 belegt (Ausbeute 52 %). Aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren geht hervor, daß 51 als exo-Isomeres vorliegt. Daraus leitet sich zwanglos der Nickel-Komplex 10b ab



Schema 23

Wenn es sich bei 10b um die Zwischenstufe bei der Bildung des Dicarbamoylierungsproduktes 11 handelt, sollte es möglich sein, durch Einwirkung von $\text{CO/Et}_2\text{NH}$ auf das isolierte 10b letztlich 11 zu erhalten. Trotz verschiedener Versuche, bei denen der CO-Druck von 1 – 15 bar und die Temperatur von 20 – 80 °C variiert wurden, gelang es jedoch nicht, 10b in 11 zu überführen. Es ist überraschend, daß keine Reaktion mit $\text{CO/Et}_2\text{NH}$ eintrat, obwohl ausgehend von $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiBr}_2$ (1a) und Norbornen das Dicarbonsäureamid 11 anfiel (Ausbeute 56 %). Dazu war jedoch eine Temperatur von 70 °C erforderlich (siehe Abschnitt 3.2.1), bei der 10b möglicherweise nicht mehr stabil ist. Hier zeigt sich erneut, wie auch schon in Abschnitt 4.6.2 geschildert, daß ein großer Unterschied besteht, ob in der Carbamoylierungsreaktion Nickel(II)bromid oder -iodid als Startkomplex eingesetzt wird.

Im Zuge der Protonolyse war als einziges Reaktionsprodukt in guter Ausbeute 51 angefallen. Daher schien der Versuch aussichtsreich zu sein, die Zwischenstufe 10b aus dem Produktgemisch zu isolieren. Kristallisationsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln (Et_2O , Toluol, THF, Hexan) scheiterten jedoch; es fiel immer nur ein braunes Öl an. Erfahrungsgemäß neigen Komplexe, die zur Stabilisierung chelatisierende Liganden enthalten eher zur Kristallisation, vor allem dann, wenn das Metallatom mit dem Liganden einen thermodynamisch stabilen Fünfring bildet. Somit bot sich eine Substitution des einzähnigen Liganden Et_2NH durch den Chelatbildner TMED an, um auf diesem Weg eventuell den gesuchten Nickel-Komplex in kristalliner Form abzufangen.

4.8.4.1 Ligandenaustausch an 10b mit TMED

Eine Reaktionslösung aus 7b und Norbornen in THF, die 10b enthält, wurde bei 20 °C mit TMED (Molverhältnis ca. 1:1) versetzt. Dabei trat offensichtlich der angestrebte Ligandenaustausch ein, denn nach einiger Zeit schied sich ein feiner gelber Feststoff (Fp.: 135 °C) ab. Mit Hilfe der Elementaranalyse und der IR-Spektroskopie wurde dieser charakterisiert. Es handelt sich um den mit TMED stabilisierten Nickel-Komplex 10c. Erwartungsgemäß wurde bei der Hydrolyse 51 freigesetzt (Ausbeute 89 %). Versuche, aus 10c in Gegenwart von Et_2NH bei Temperaturen von 80 – 100 °C und einem CO-Partialdruck von ~ 15 bar 11 zu erhalten, blieben somit erfolglos. Bei verschiedenen Versuchen aus gebräuchlichen Lösungsmitteln (THF, Et_2O und Toluol) Einkristalle zu erhalten,

fiel nur mikrokristalliner Feststoff an.

Die Ergebnisse der Carbamoylierung von Norbornen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

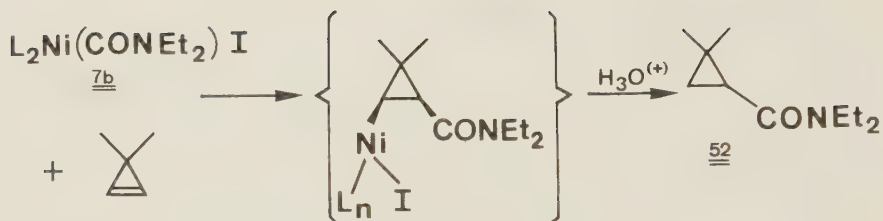
- a) Die Eintopfreaktion mit $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiBr}_2$ (1a) in Gegenwart von $\text{CO}/\text{Et}_2\text{NH}$ führt zum dicarbamoylierten Norboman (Abschnitt 3.2.1).
- b) Bei der Umsetzung mit 7b bildet sich das 1/1 Additionsprodukt 10b, aus dem dann durch Protonolyse das Monocarbamoylprodukt 51 entsteht. Es gelingt aber nicht, aus den Zwischenstufen 10b oder 10c die Dicarbamoylverbindung 51 zu erhalten.

Daraus ist zu folgern, daß das Halogenid, wie bereits in den Abschnitten 4.6.2 und 4.8.4 gezeigt, offensichtlich eine wichtige Funktion bei der Produktbildung besitzt. Um dies auch hier erneut zu verdeutlichen, wurde in der Eintopfreaktion $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiI}_2$ (1b) mit Norbornen und $\text{CO}/\text{Et}_2\text{NH}$ umgesetzt. Die hydrolytische Aufarbeitung lieferte nur das monocarbamoylierte Produkt 51, womit belegt ist, daß das Iodid eine Dicarbamoylierung verhindert.

Nachdem das Reaktionsverhalten von 2-Bicyclo[2.2.1]hepten gegenüber 7b untersucht und die Zwischenstufe abgefangen worden war, sollte ein monozyklisches Alken eingesetzt werden. Dabei fiel die Wahl auf 3,3-Dimethylcyclopropen.

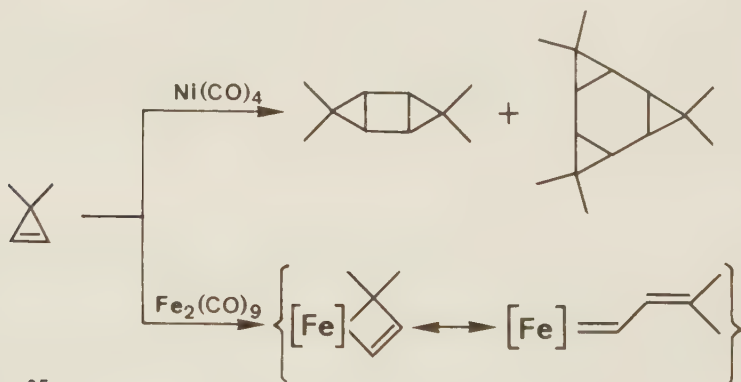
4.8.5 mit 3,3-Dimethylcyclopropen

3,3-Dimethylcyclopropen wurde bei 0 °C zu einer Suspension von 7b (Molverhältnis 3:1) in Et_2NH gegeben. Beim Erwärmen auf RT löste sich 7b auf, wobei eine Trennung in zwei flüssige Phasen erfolgte. Die Protonolyse der Reaktionsmischung lieferte nur eine Verbindung (GC). Das IR-Spektrum zeigt bei 1635 cm^{-1} eine starke CO-Valenzschwingungsbande, die einer Amidgruppe zuzuordnen ist. Das Massenspektrum weist einen Molekülpeak von m/z 153 aus, der auf eine 1/1 CC-Verknüpfung des Cyclopropens mit 7b hindeutet. Anhand des ^1H -NMR-Spektrums wird das Produkt schließlich als die Verbindung 52 charakterisiert (Ausbeute 75 %). Dies belegt, daß sich 3,3-Dimethylcyclopropen in glatter Reaktion mit 7b unter Ringerhalt umsetzen läßt.



Schema 24

Der einheitliche Reaktionsverlauf überrascht, da sich Veröffentlichungen finden, in denen bei Reaktionen von Cyclopropenen mit Übergangsmetall-Verbindungen häufig über die Bildung von Produktgemischen berichtet wird. So entstehen beispielsweise aus 3,3-Dimethylcyclopropen mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ Dimere und Trimere⁶²⁾ und mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wird sogar Bindungsbruch zwischen C2 und C3 beobachtet⁶³⁾.

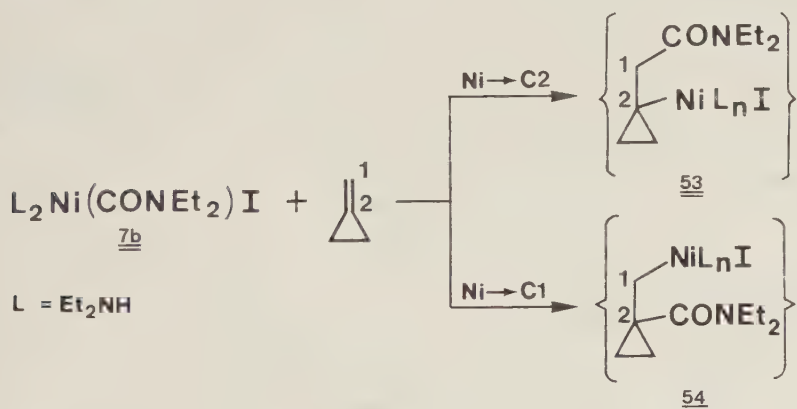


Schema 25

Da im vorliegenden Fall die Umsetzung von 3,3-Dimethylcyclopropen mit 7b glatt und in guter Ausbeute zu 52 führt, stellte sich nun die Frage, ob Methylencyclopropan ein ähnliches Reaktionsverhalten zeigen würde.

4.8.6 mit Methylencyclopropan

Bei der Addition von 7b an die CC-Doppelbindung des Methylencyclopropans besteht die Möglichkeit zur Bildung von zwei regioisomeren CC-Verknüpfungsprodukten. Wird Nickel dabei mit C2 verknüpft, so resultiert daraus das 1/1 Additionsprodukt 53 mit einer Ni-C_{tert.}-Bindung, das vermutlich recht instabil ist. Als Folgereaktion wäre daher eine Ringöffnung und Umlagerung zu erwarten. Dagegen sollte der bei Addition des Nickels an C1 entstehende Komplex 54 eine größere Stabilität besitzen, da hier eine Ni-C_{prim.}-Bindung vorliegt.

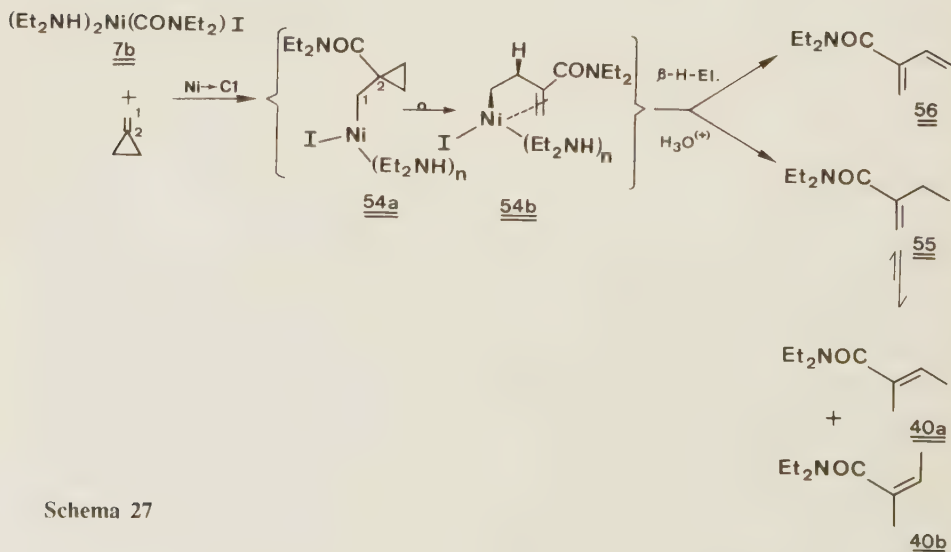


Schema 26

Um herauszufinden, ob und nach welcher Regioselektivität eine Reaktion abläuft, wurde eine Suspension von 7b in Et₂NH mit Methylencyclopropan bei 0 °C versetzt (Molverhältnis 1.5:1). Beim Erwärmen auf 20 °C deutete eine Farbänderung der Mischung von rot nach braun eine Umsetzung an. Die hydrolytische Aufarbeitung lieferte ein Produktgemisch. Aus der GC/MS-Kopplung ergaben sich drei Verbindungen mit den Molekülpeaks m/z 155. Diese belegen eine 1/1 Verknüpfung des Carbamoylrestes mit dem Methylencyclopropan. Aus dem Molekülpeak m/z 153 einer vierten Komponente geht hervor, daß diese offenbar im Zuge einer β-H-Eliminierung aus dem 1/1 Verknüpfungsprodukt gebildet wurde. Die Auftrennung des Gemisches gelang mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie.

Das jeweilige IR-Spektrum zeigt bei allen vier Verbindungen eine C=C- ($1640\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$) und eine C=O-Valenzschwingungsbande ($\sim 1620\text{ cm}^{-1}$), die auf α,β -ungesättigte Amide hindeuten. Die Strukturzuordnungen erfolgten anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Diese belegen, daß die Carbonsäureamide 40a-b, 55 und 56 im Verhältnis 10:5:2:0.1 (Gesamtausbeute 57 %) vorliegen.

Die isolierten Produkte 40a-b, 55 und 56 lassen erkennen, daß diese sich nicht aus der Zwischenstufe 53, sondern 54 ableiten. In Anlehnung an eine Umlagerung, die bei der Umsetzung von Methylencyclopentan mit PdCl_2 beobachtet wurde⁶⁴⁾, wird für den vorliegenden Fall folgender Reaktionsverlauf favorisiert: Zunächst erfolgt die Addition des Ni an C1, wobei sich 54a bildet. Dieses lagert unter Ringöffnung in 54b um. Ob die hierbei angegedeutete π -Bindung vorliegt, bleibt offen. Die Protonolyse führt zunächst zu 55, das dann offenbar unter sauren Bedingungen zum thermodynamisch stabileren 40a und 40b isomerisiert. 56 hingegen entsteht durch eine β -H-Eliminierung aus 54b. Andere Carbonsäureamide waren nicht nachweisbar.



Schema 27

Vergleicht man abschließend das Reaktionsverhalten von 3,3-Dimethylcyclopropen und Methylencyclopropan gegenüber 7b, so wird folgender Unterschied deutlich: Das erste reagiert unter Ringerhalt zu 52, das zweite dagegen unter Ringöffnung und Umlagerung zu 55.

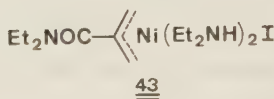
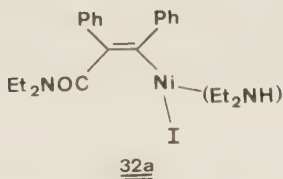
Die Ausbeuten, die bei der Umsetzung von 7b mit den gespannten Olefinen, Norbornen, 3,3-Dimethylcyclopropen und Methylencyclopropen unter annähernd gleichen Bedingungen erhaltenen wurden, korrelieren offensichtlich, wie in Tabelle 3 aufgeführt, mit der olefinischen Spannung der Cycloalkene bzw. Methylencycloalkane⁶⁵⁾. Es sei jedoch angemerkt, daß bei der Ringöffnung des Methylencyclopropans zusätzlich noch die Ringspannungsenergie freigesetzt wird.

Tabelle 3

	Olefinische Spannung [kJ/mol]	Ausbeuten [%]
	20.1	52
	56.1	57
	113.8	74

Die in Abschnitt 4 aufgeführten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: 7b reagiert mit 1-Phenylpropin und den Alkenen: 3-Methyl-1,2-butadien, 1,3-Butadien, Styrol, Norbornen, 3,3-Dimethylcyclopropen oder Methylencyclopropen in Ausbeuten von 33 % bis 89 % zu 1/1 Additionsprodukten, während mit 2-Butin kein Insertionsprodukt erhalten wird. Somit wird deutlich, daß die NiC-σ-Bindung des Carb-

amoylnickel-Komplexes 7b keine sehr ausgeprägte Reaktivität aufweist, da nur Insertionen von aktivierten CC-Mehrfachbindungssystemen zu realisieren sind. Die Bemühungen weitere Additionen von 7b an ungesättigte Substrate zu erreichen, wurden daher nicht fortgesetzt. Denn nun sollten die in guten Ausbeuten leicht zu erhaltenden 1/1 Insertionsprodukte aus 7b und Diphenylethin 32a bzw. 1,2-Propadien 43 auf CC-Verknüpfungsreaktionen, wie beispielsweise intermolekulare Kupplungsreaktionen oder Insertionen ungesättigter Substrate, getestet werden.

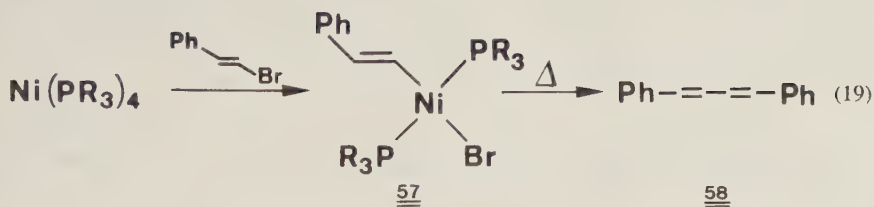


Während der Alkenylrest in 32a nur σ -Donatoreigenschaften besitzt⁶⁶⁾, besteht in 43 eine σ - π -Bindungsbeziehung von drei allylischen C-Atomen zum Nickel. Folglich war davon auszugehen, daß sich das Reaktionsverhalten von 32a und 43 grundlegend unterscheidet. Zunächst werden die Versuche zur Umsetzung des Alkenylnickel-Komplex 32a beschrieben.

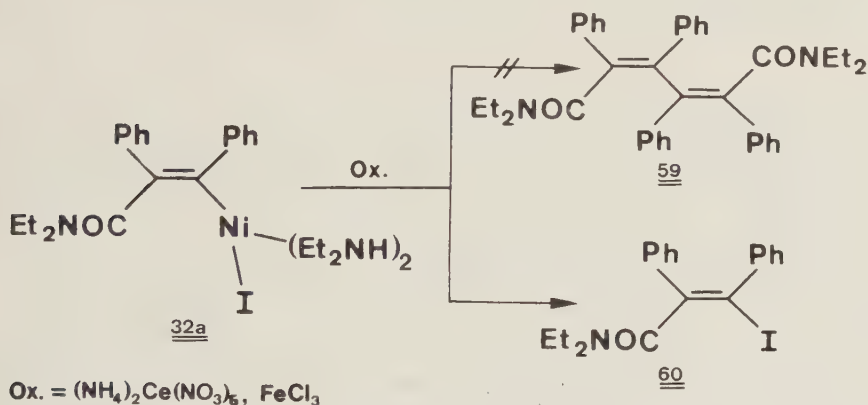
5 Umsetzung des Alkenylnickel-Komplexes 32a

5.1 mit Oxidationsmitteln

Einen ersten Hinweis darauf, daß eine intermolekulare Kupplung zweier am Nickel gebundener Alkenylreste eintreten kann, erhielten *Cassar et al.* Sie beobachteten beim Erwärmen von 57 in Benzol eine spontane Dimerisierung der Alkenylreste zum 1,4-Diphenyl-1,3-butadien (58)⁶⁷⁾. Es sollte nun geklärt werden, ob auch eine intermolekulare CC-Verknüpfung zweier Alkenylreste an 32a erreichen ist. Beim Erwärmen von 32a in THF und Toluol fielen jedoch nur Zersetzungsprodukte an.



Die Verwendung von Oxidationsmitteln, wie Ce(IV), Fe(III) und I_2 bietet eine Möglichkeit CC-Verknüpfungen zu induzieren. So werden an Metallazyklen CC-Bindungen entweder intra-⁶⁸⁾ oder intermolekular⁶⁹⁾ gebildet. Läßt sich die angestrebte Kupplungsreaktion zweier Alkenyl-Reste an 32a durch Einsatz von Oxidationsmitteln erreichen, so ist die Verbindung 59 mit dem Molekülpeak m/z 556 zu erwarten.



Schema 28

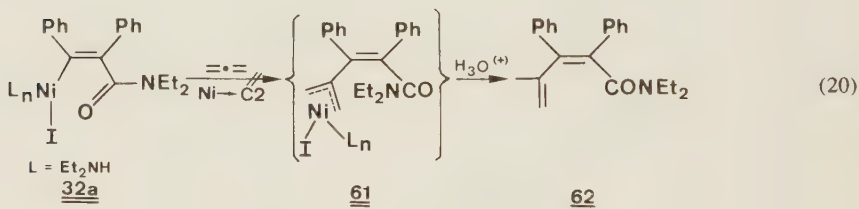
Nach Versetzen einer Suspension von 32a in THF bei -30°C mit 0.5 Moläquivalenten $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, erfolgte beim Erwärmen auf Raumtemperatur eine Farbänderung von braun nach rot. Die hydrolytische Aufarbeitung lieferte einen gelben Feststoff (Fp.: 96°C). Das IR-Spektrum zeigt die typischen Banden der Carbamoyl- und Arylgruppen, das Massenspektrum den Molekülpeak m/z 405. Dies belegt, daß es sich nicht um das angestrebte

59, sondern offensichtlich um Iodphenylzimsäureamid 60 handelt (Ausbeute 32 %). Die erwartete Dimerisation zu 59 tritt also nicht ein. Das Ce(IV) hat an 32a nur die C-Iod-Verknüpfung unter Bildung von 60 bewirkt. Auch die Verwendung von FeCl₃ führt nicht zu 59, sondern ebenfalls zu 60 (Ausbeute 48 %).

Da Oxidationsmittel keine CC-Verknüpfung induzieren, stellte sich nun die Frage, ob 32a Insertionsreaktionen ungesättigter Substrate zugänglich ist.

5.2 Versuche zur Umsetzung von 1,2-Propadien mit 32a bzw. 32b

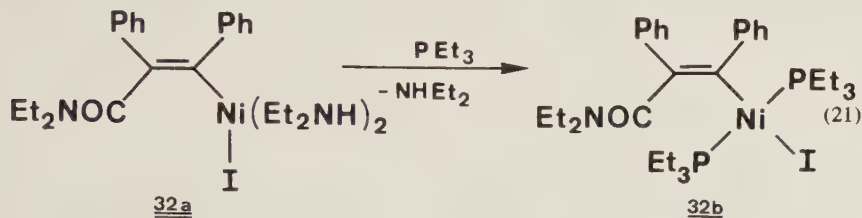
Sollte 1,2-Propadien mit 32a unter Addition reagieren, so kann das Nickel entweder mit C2 oder einem terminalen C-Atom verknüpfen. Wahrscheinlicher ist die zweite Möglichkeit, da sich hierbei unter Energiegewinn ein η^3 -Allylsystem ausbilden kann⁷⁰⁾, so daß im letzteren Fall die Hydrolyse das Diencarbonsäureamid 62 liefert, gemäß:



Es stellte sich jedoch heraus, daß es nicht gelang, trotz Variation der Temperatur (20 – 80 °C), des Lösungsmittels (Toluol, THF, Et₂O) und der molaren Verhältnisse der Reaktionspartner eine Insertion des 1,2-Propadiens zu erzwingen. Offensichtlich ist die fehlende Reaktionsfähigkeit von 32a gegenüber 1,2-Propadien auf eine Änderung der elektronischen Verhältnisse am Zentralatom durch den Alkenylrest zurückzuführen. Es sei angemerkt, daß sich der Carbamoylkomplex 7b mit 1,2-Propadien bereits bei Raumtemperatur rasch zum η^3 -Allylnickel-Komplex 43 umsetzen läßt³¹⁾.

Als geeignet erschien PEt₃, da damit der Ligandenaustausch (Et₂NH → PEt₃) schon an 7b glatt verlaufen war. Beim Vermischen von drei Moläquivalenten des Phosphans mit 32a

in THF deutete eine Farbveränderung von rot nach braun auf eine Substitution hin. Aus der Lösung ließ sich ein brauner Feststoff (Fp.: 93 °C) isolieren. Die Elementaranalyse, die IR- und ^1H -Spektren wiesen aus, daß der Ligandenaustausch gelungen ist. Aus dem ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektrum geht hervor, daß es sich bei 32b offensichtlich um einen quadratisch-planaren Komplex handelt, bei dem die Phosphan-Liganden in trans-Anordnung fixiert sind. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist nämlich nur ein Signal bei 3.0 ppm aus und im ^{13}C -NMR-Spektrum deuten die CP-Kopplungen auf zwei äquivalente PEt_3 -Gruppen hin.

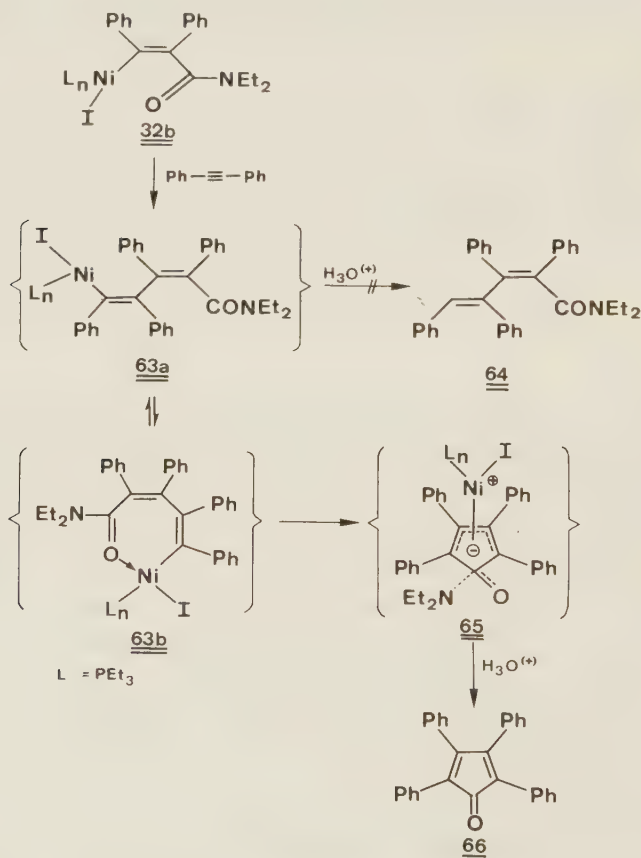


Es zeigte sich jedoch, daß bei Umsetzung von 32b mit Allen ebenfalls kein Additionsprodukt gebildet wurde. Der Ligandenaustausch hat somit keine Steigerung der Reaktivität bewirkt. Bei einer Substitution durch weniger basische Liganden, wie Arylphosphane oder Phosphite, wäre u. U. doch eine Steigerung der Reaktivität zu erreichen. Auf solche Untersuchungen wurde aber im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Wenn schon das reaktive 1,2-Propadien nicht in die NiC- σ -Bindung des Alkenylnickel-Komplexes insertiert, war es wenig wahrscheinlich, daß mit anderen Substraten überhaupt eine Reaktion erfolgt. Dennoch wurde Tolan getestet, da verschiedene Autoren Alkenyl-Metall-Verbindungen als Zwischenstufen für die Oligomerisation von Alkinen postulieren⁷¹⁾. Bei 32a-b liegt ein solcher Verbindungstyp vor.

5.3 Umsetzung von 32a-b mit Diphenylethin (Tolan)

Wenn Tolan unter Insertion mit den Alkenylnickel-Komplexen 32a oder 32b reagiert und auf der Stufe des 1/1 Verküpfungsproduktes stehen bliebe, sollte die Protonolyse 64 liefern. Mit 32a trat keine Reaktion ein. Anders verhält sich jedoch der Alkenylnickel-Komplex

32b. Bei der Einwirkung von Diphenylethin auf 32b in THF (Molverhältnis 2:1) zeigte eine Farbvertiefung eine Reaktion an. Die hydrolytische Aufarbeitung lieferte einen tiefroten Feststoff (Fp.: 217 °C), der nicht das angestrebte 64, sondern überraschenderweise das Tetracyclon (66) darstellt (Nachweis durch IR). Erstaunlich ist, daß kein NEt_2 -Rest mehr in dem zyklischen Produkt enthalten ist.



Schema 29

Für die Bildung von 66 bei der Umsetzung von 32b mit Tolan wird folgender Reaktionsverlauf vorgeschlagen: Die Insertion von Diphenylethin in die NiC -Bindung von 32b führt zu 63a, das mit 63b im Gleichgewicht steht. Unter Ringschluß bildet sich 65, bei dem nicht sicher ist, wo die negative Ladung im Ringsystem lokalisiert ist. Aus 65 (Molverhält-

nis 2:1) kann im Zuge der Protonolyse ein geminaler Aminoalkohol formieren (nicht eingezeichnet), so daß durch Abspaltung von Et_2NH Tetracyclon (66) entsteht. Es bleibt noch anzumerken, daß Beispiele ähnlicher Cyclisierungsreaktionen mit Diphenylethin an Fe- und Mo-Komplexen bereits bekannt sind⁷²⁾.

Die bisher eingesetzten Substrate 1,2-Propadien und Diphenylethin unterscheiden sich deutlich in ihrem Reaktionsverhalten gegenüber 32b: nur mit letzterem erfolgt eine Insertion. Offenbar ist der Energiegewinn bei der Cyclisierung zum Cyclopentadienon-System 65 höher als zur Ausbildung des η^3 -Allylsystems 61.

6 Reaktionen des η^3 -(2-Carbamoyl)allyl-nickeliodid-Komplexes (43)

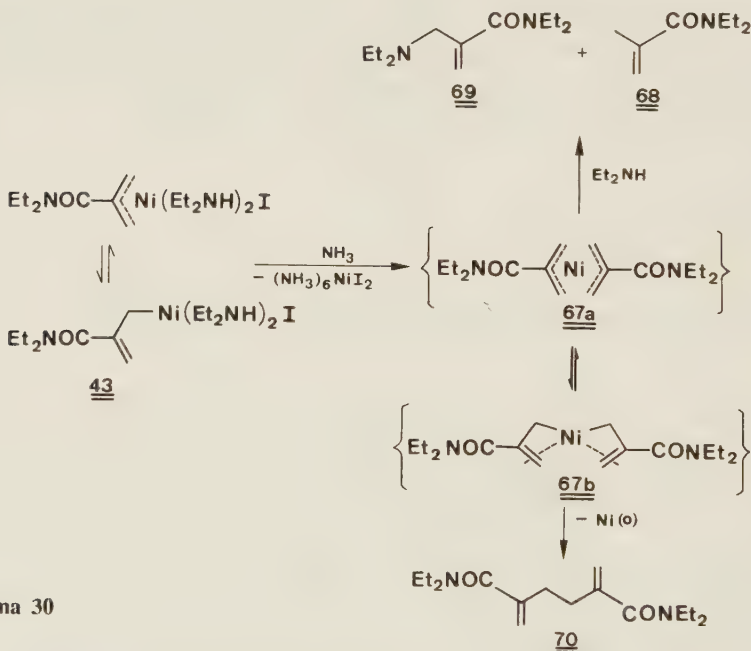
6.1 Intermolekulare CC-Verknüpfung durch Disproportionierung von 43

Bekanntlich reagieren (η^3 -Allyl)nickel(II)halogenide unter dem Einfluß von koordinierenden Solventien, wie z.B. DMF, NH_3 oder H_2O , im Verlauf einer "intermolekularen" CC-Verknüpfung zu 1,5-Hexadienen⁷³⁾. Läßt sich dieses Reaktionsverhalten auch auf den durch einen Carbamoyl-Rest am C2 des Allyl-Liganden funktionalisierten (η^3 -Allyl)-nickel(II)iodid-Komplex (43) übertragen?

Beim Einleiten von Ammoniak in eine Suspension von 43 in Et_2O bei -78°C erfolgte eine Farbänderung von gelb nach hellrot, wobei gleichzeitig $(\text{NH}_3)_6\text{NiI}_2$ ausfiel. Eine anschließende Erwärmung auf Raumtemperatur führte zur Nickelabscheidung. Die destillative Auftrennung der Reaktionsmischung lieferte die drei Produkte 68, 69 und 70 im Molverhältnis von ca. 1:1:1.5. Während die Verbindungen 68 und 69 als die Protonolyse- bzw. Aminolyseprodukte von 43 aufzufassen sind³⁰⁾, handelt es bei 70 sich um das angestrebte CC-Verknüpfungsprodukt (Ausbeute 35.5 %).

Für die Bildung von 68, 69 und 70 wird die Reaktionsfolge gemäß Schema 30 vor-

geschlagen: Unter dem Einfluß des NH_3 entsteht aus 43 der Bis-(η^3 -allyl)nickel-Komplex 67a unter gleichzeitiger Abscheidung des schwerlöslichen $(\text{NH}_3)_6\text{NiI}_2$. Mit dem in 43 fixierten Et_2NH bildet sich trotz des großen Ammoniak-Überschusses das Protonolyseprodukt 68 und das Aminolyseprodukt 69. Aus dem Bis-(η^1 -allyl)komplex 67b wird schließlich durch eine reduktive Eliminierung 70 abgespalten (Bildung von Nickel(0)).



Schema 30

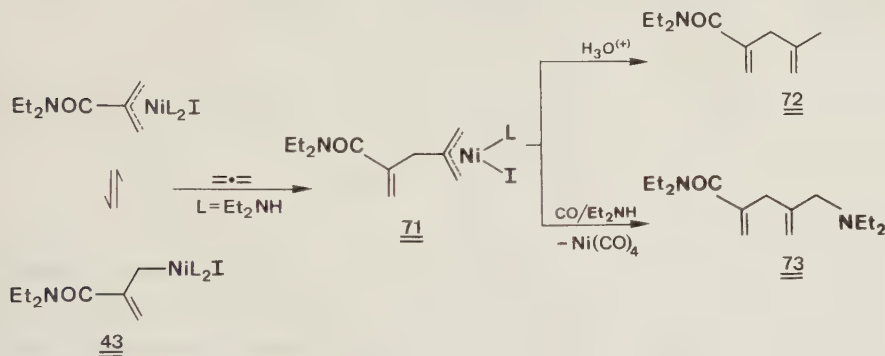
Dieses Ergebnis verdeutlicht, daß sich auch die in 43 enthaltene, mit einem Carbamoylrest funktionalisierte η^3 -Allylgruppe an 43 zur "internuklearen" Dimerisationsreaktion unter Bildung des dicarbamoylierten 1,5-Hexadiens 70 eignet.

6.2.1 mit 1,2-Propadien

Werden 1,2-Diene mit Et_2NH und Nickel(II)halogeniden bei CO-Überschuß umgesetzt, so ist u.a. auch die Bildung von Aminoamiden zu beobachten, die sich aus zwei Moläquivalenten des Diens zusammensetzen³⁰⁾. Es lag daher nahe festzustellen, ob sich

1,2-Propadien nun in die NiC-Bindung des η^3 -Allylkomplexes 43 inserieren läßt, da am Alkenylnickel-Komplex 32a bzw. 32b (wie in Abschnitt 5.2 gezeigt) keine Insertion möglich war.

Bei Einwirkung des 1,2-Propadiens auf 43 (Molverhältnis 3:1) in THF bei 20 °C ließ eine Farbveränderung von hellrot nach dunkelbraun auf eine Reaktion schließen. Nach Abkühlen schied sich aus der Lösung ein brauner Feststoff (Fp.: 94 °C) ab. Aus dem IR-Spektrum geht hervor, daß in der Verbindung eine α,β -ungesättigte Carbonylfunktion vorliegt (1630 cm^{-1} $\nu\text{C}=\text{C}$, 1605 cm^{-1} $\nu\text{C}=\text{O}$). Die Elementaranalyse weist eine 1/1 Verknüpfung von 43 mit 1,2-Propadien aus. Die Hydrolyse liefert eine einheitliche Verbindung (GC) als gelbe Flüssigkeit. Das IR-Spektrum weist eine CO-Valenzschwingungsbande bei 1620 cm^{-1} (Amid) aus, und der Molekülpeak von m/z 181 bestätigt, daß sich das Produkt aus einem Moläquivalent 1,2-Propadien und dem funktionalisierten Allylrest aus 43 zusammensetzt. Das ^1H -NMR-Spektrum bestätigt schließlich die Struktur des Carbonsäureamids 72. Daraus läßt sich auf 71 rückschließen. 71 reagiert mit Et_2NH unter CO-Atmosphäre erwartungsgemäß³⁰⁾ zum Aminoamid 73.



Schema 31

Aus den vorstehenden Ergebnissen folgt, daß bei der Umsetzung von 1,2-Propadien mit $\text{CO}/\text{Et}_2\text{NH}$ und Nickel(II)halogeniden die funktionalisierten (η^3 -Allyl)nickeliodid-Komplexe 43 und 71 als Zwischenstufen durchlaufen werden. Überraschenderweise fanden sich trotz eines Dien-Überschusses keine Hinweise auf höhere Insertionsprodukte. 43 ist offensichtlich

leichter als 71 Insertionsreaktionen zugänglich, da eine 1/1 Verknüpfung zu 71 mit weiterem 1,2-Propadien bereits bei Raumtemperatur erfolgt.

Obschon 43 und 71 als η^3 -Allylsysteme vorliegen, unterscheiden sich ihre Strukturen offenbar erheblich. Denn wie die Elementaranalysen belegen, sind in 43 zwei Amine, in 71 aber nur eines koordinativ gebunden. Unter der Annahme, daß sowohl 43 als auch 71 in der η^3 -Allylform vorliegen, handelt es sich offensichtlich beim ersten um einen 18- und beim letzten um einen 16-Elektronen-Komplex. Dies würde bedeuten, daß sich 71 durch eine höhere Reaktivität als 43 ausweisen sollte. Wie die Umsetzung mit 1,2-Propadien belegt, ist dies jedoch nicht der Fall. Hinweise auf unterschiedliche Strukturen lassen sich auch aus den IR-Spektren entnehmen. So wäre aufgrund der NH-Valenzschwingungsbande von 43 bzw. 71 (Tabelle 4) zu vermuten, daß das Et_2NH in 43 fester gebunden ist als in 71. Dies korreliert jedoch ebenfalls nicht mit dem Reaktivitätsunterschied 43 > 71 gegenüber 1,2-Propadien.

Tabelle 4: CO- und NH-Valenzschwingungsbanden im IR (KBr)

Verbindung	$\nu(\text{NH}) \quad [\text{cm}^{-1}]$	$\nu(\text{CO}) \quad [\text{cm}^{-1}]$
<u>43</u>	3130	1635
<u>71</u>	3210	1600

Genauere Informationen über den Aufbau beider Komplexe sollten NMR-spektroskopische Messungen ergeben. Diese konnten jedoch nur mit 71 durchgeführt werden, da 43 trotz mehrfachen Umkristallisierens immer noch paramagnetische Verunreinigungen enthielt. Daher wurden sowohl von 43 als auch von 71 Einkristalle gezüchtet, um mittels einer Kristallstrukturanalyse Aufschluß über den Aufbau beider Komplexe zu erhalten. Daraus ließe sich dann vielleicht das unterschiedliche Reaktionsverhalten ableiten.

6.2.2 Kristallstrukturanalysen von 43 und 71

Von η^3 -Allylnickel-halogeniden sind schon eine Reihe verschiedener Komplexe durch Kristallstrukturanalysen charakterisiert worden, aber bisher noch keine, bei denen zur Stabilisierung sekundäre Amine als Liganden fungieren. Die in orangefarbenen Prismen kristallisierende Verbindung 43 besitzt folgenden molekularen Aufbau (Abb. 3):

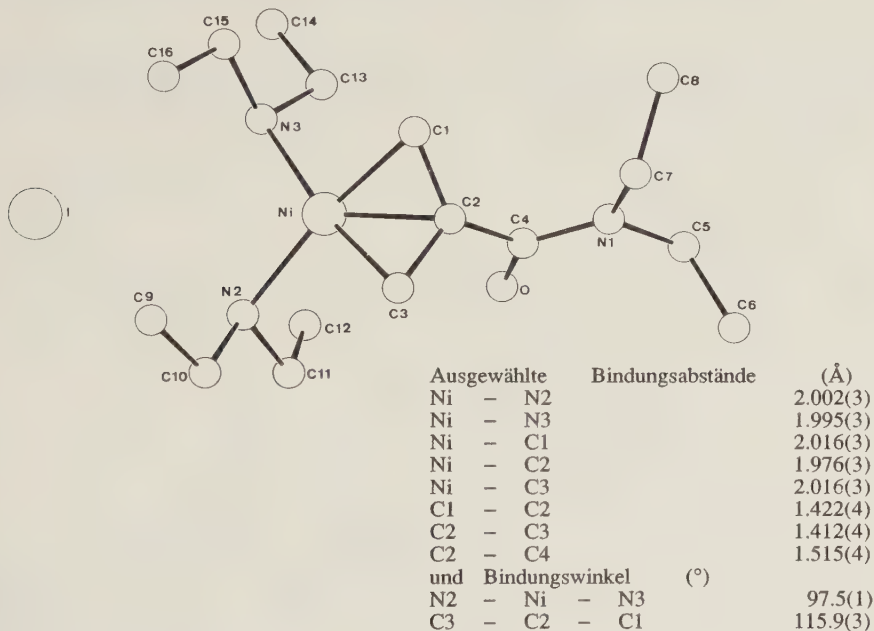


Abb. 3: Kristallstruktur von 43

Die Liganden nehmen eine pseudo-quadratisch-planare Anordnung um das Zentralatom ein. Wie für η^3 -Allyl-Verbindungen typisch, ist auch in diesem Fall die Bindung Ni–C2 gegenüber den Bindungen Ni–C1 und Ni–C3 um 0.04 Å verkürzt. Besonders auffällig ist jedoch der große Ni–I-Abstand (4.713 Å). Es ist davon auszugehen, daß keine koordinative Bindung mehr zwischen Nickel und Iodid besteht, und 43 als ein "Kationen-Komplex" betrachtet werden kann. Möglicherweise beeinflusst der am C2 des Allylsystems gebundene Carbamoylrest die elektronischen Verhältnisse am Zentralatom derart (–I-Effekt), daß ein

zweiter Aminligand in die Koordinationssphäre des Nickels eintreten kann, und es zur Trennung vom Iodid kommt. Der Winkel zwischen den Ebenen, die einerseits durch C1, C2, C3 und andererseits durch C2, die Carbonylgruppe und N1 aufgespannt werden, beträgt 60.43°. Zumindest im Kristall erscheinen mesomere Effekte daher wenig begünstigt. Die in den bisherigen Schemata verwendete allgemeine Formelschreibweise von 43 (siehe Schema 31) wird in den folgenden durch die exakte Darstellung des "Kationen-Komplexes" 43' ersetzt (siehe Schema 32).

Die Röntgenbeugung des in dunkelbraunen Quadern kristallisierenden Komplexes 71 liefert den in Abb. 4 dargestellten Aufbau:

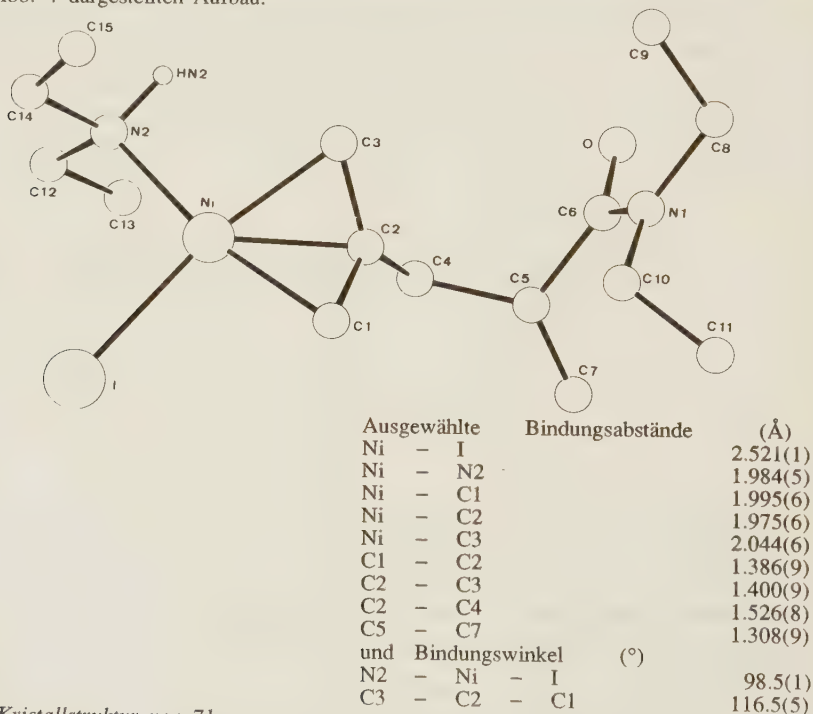


Abb. 4: Kristallstruktur von 71

Bei einem Vergleich mit 43' (Abb. 3) ist sogleich erkennbar, daß beide eine η^3 -Allylgruppe enthalten und die Liganden pseudo-quadratisch-planar um das Zentralatom angeordnet

sind. Im Gegensatz zu 43' wird bei 71 an Stelle eines zweiten Et_2NH das Iod-Atom am Nickel fixiert [Ni-I 2.521(1) Å]. Ein hierdurch induzierter trans-Effekt äußert sich an der gegenüber 43' deutlich verlängerten Ni-C3-Bindung (2.044(6) Å). Es kann nicht geklärt werden, ob bei 71 im Gegensatz zu 43' a) elektronische oder b) sterische Effekte die Ausbildung eines "Kationen-Komplexes" verhindern:

- Da der Carbamoylrest in 71 nicht mehr unmittelbar an das Allylsystem gebunden ist, beeinflusst er die elektronischen Verhältnisse am Nickel erheblich weniger als bei 43'.
- Durch die freie Rotation des voluminösen Restes, bestehend aus der CC-Doppelbindung (C5-C7) und der Carbamoylgruppe, um die C2-C4-Bindung könnte eine fünfte Koordinationsstelle so abgeschirmt werden, daß kein zweites Diethylamin mehr in die Nähe des Metallatoms gelangen kann.

Bei einem Vergleich der Elementarzellen von 43' mit 71 ist anhand der von 43' deutlich erkennbar, daß ein Ionengitter vorliegt:

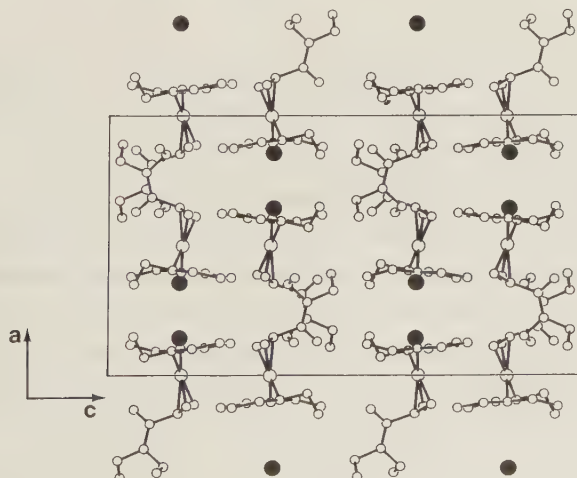


Abb. 5: Elementarzelle von 43' (orthorhombisches Kristallsystem)

Im Gegensatz dazu geht aus der Elementarzelle von 71 (Abb. 6) hervor, daß in-

termolekulare Wasserstoffbrücken-Bindungen ausgebildet werden. Dabei ist eine Wechselwirkung des am Amin-Liganden gebundenen Wasserstoffs mit dem Carbonylsauerstoff einer benachbarten Nickelcarbamoyl-Einheit zu beobachten (N–H–O'-Abstand: 2.05 Å; gestrichelte Linie).

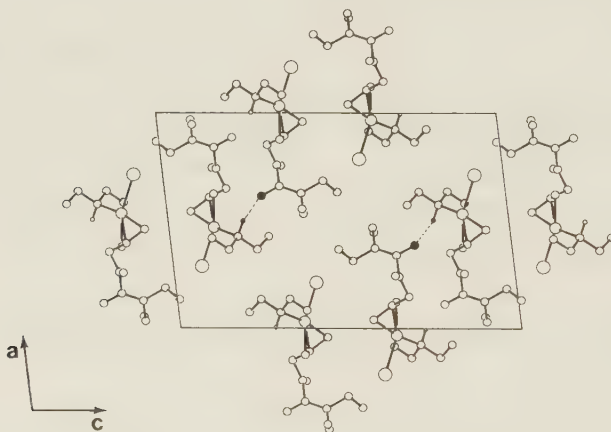


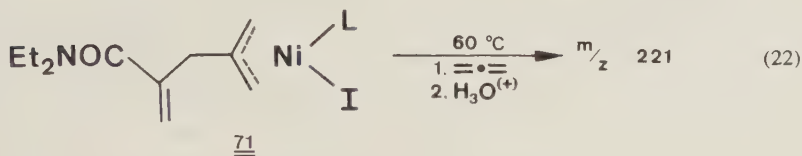
Abb. 6: Elementarzelle von 71 (monoklines Kristallsystem)

Die Röntgenstrukturanalysen legen nahe, daß die höhere Reaktivität von 43' offenbar auf seinem "kationischen" Charakter beruht, vorausgesetzt, daß dieser auch in Lösung erhalten bleibt. Nachdem die Strukturen der Komplexe 43' und 71 vorlagen, sollte herausgefunden werden, ob 71, das sich mit 1,2-Propadien bei RT nicht umsetzen läßt (Abschnitt 6.2.1), unter verschärften Bedingungen vielleicht doch mit diesem reagieren würde.

6.2.3 Umsetzung von 71 mit 1,2-Propadien

Nach der Umsetzung von 71 mit 1,2-Propadien bei 60 °C lieferte die Protonolyse der Reaktionslösung ein Produktgemisch, in dem mit Hilfe der GC/MS-Kopplung als Hauptkomponente eine Verbindung mit dem Molekülpeak m/z 221 nachweisbar war. Dadurch wird belegt, daß eine Reaktion von 71 mit 1,2-Propadien erfolgt ist. Auf die Isolierung

des 1/1 Verknüpfungsproduktes und eine Strukturzuordnung wurde verzichtet, da bereits dieses Ergebnis deutlich macht, daß 71 bei 60 °C das gleiche Reaktionsverhalten zeigt wie 43' unter milderen Bedingungen (20 °C). Offensichtlich entsteht unter den drastischeren Reaktionsbedingungen aus 71 eine dem "Kationenkomplex" 43' ähnliche, reaktive Spezies.



Da sich 43' durch eine ausgeprägtere Reaktivität als 71 auszeichnet, erschien es lohnenswert, seine Additionsfähigkeit auch gegenüber anderen CC-Doppelbindungssystemen zu testen. Hierfür boten sich zunächst Ethen und Styrol an.

6.3 Versuche zur Umsetzung von 43' mit Ethen und Styrol

Bei der Einwirkung von Ethen auf 43' war keine Reaktion zu erkennen, obschon der Druck von 5 – 20 bar, die Temperatur von 20 – 70 °C und das Lösungsmittel (THF, Toluol, Et₂O) in verschiedenen Versuchen variiert wurden. Übereinstimmend hiermit lieferte die Hydrolyse auch keine Hinweise auf Insertionsprodukte. Mit Styrol, das erfahrungsgemäß reaktiver als Ethen ist, gelang ebenfalls keine Reaktion. Wenn auch Ethen und Styrol nicht mit 43' reagieren, sollten beim Einsatz der durch Ringspannung aktivierten Alkene, 2-Bicyclo[2.2.1]hepten und 3,3-Dimethylcyclopropen, nach den bisherigen Erfahrungen bei der Umsetzung mit dem Carbamoylnickel-Komplex 7b (siehe Abschnitt 4.8.4–4.8.5), auch hier bessere Ergebnisse erzielt werden. So finden sich schon in verschiedenen Publikationen Hinweise auf Reaktionen von η^3 -Allylsystemen mit Norbornen⁷⁴⁾.

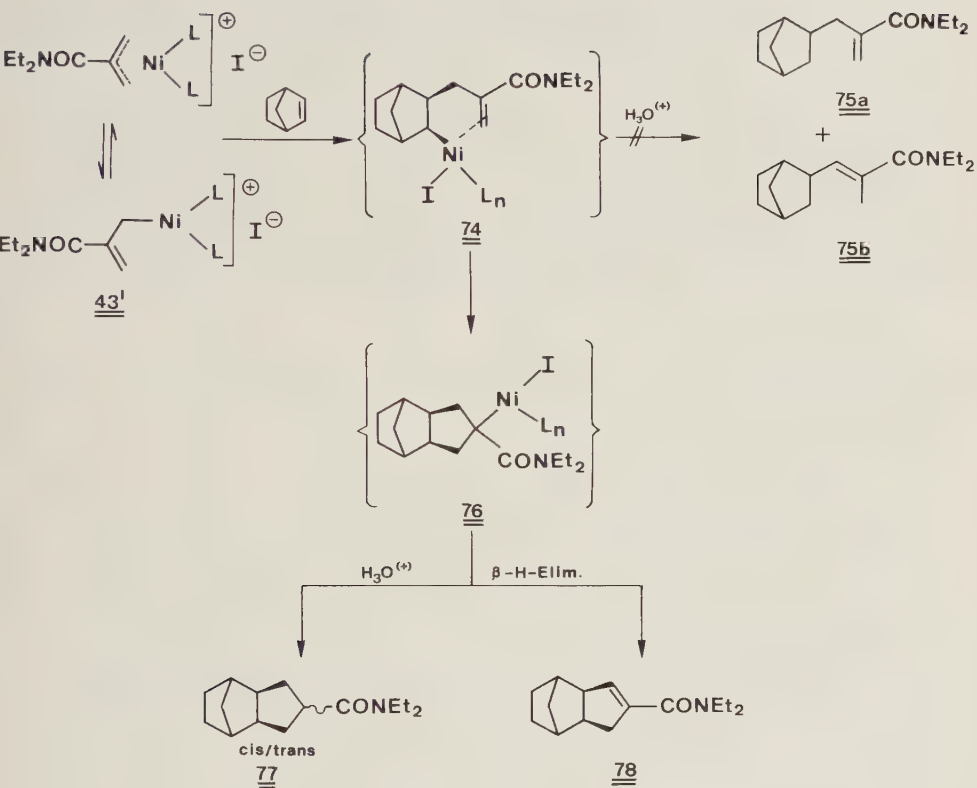
6.4 Umsetzung von 43' mit 2-Bicyclo[2.2.1]hepten (Norbornen)

Wenn 43' mit Norbornen reagiert, ist zu erwarten, daß die Umsetzung durch eine 1/1 Addition zu 74 eingeleitet wird. Eine Protonolyse sollte dann die Produkte 75a bzw. 75b mit

der Molmasse m/z 235 freisetzen.

Um zu testen, ob dies der Fall ist, wurde eine Mischung aus 43' und 2-Bicyclo[2.2.1]hepten (Molverhältnis 1:5) in THF auf 45 °C erwärmt. Die hydrolytische Aufarbeitung lieferte ein Produktgemisch, in dem durch GC/MS-Kopplung drei Verbindungen eindeutig zugeordnet werden konnten. Zwei Komponenten besaßen denselben Molekülpeak m/z 235 und die dritte eine Molmasse von m/z 233. Daraus geht hervor, daß die Umsetzung von 43' mit Norbornen im Sinne einer 1/1 Verknüpfung abgelaufen ist. Eine Trennung der drei Verbindungen gelang durch die Kombination chromatographischer Methoden (Flüssig- und präp. Gaschromatographie). Die IR-Spektren der isolierten Verbindungen zeigen für die beiden Produkte mit m/z 235 die gleiche CO-Valenzschwingungsbande bei 1640 cm^{-1} (α,β -ungesätt. Amid); hingegen ist diese für die dritte Komponente mit m/z 233 zu tieferen Wellenzahlen verschoben (1615 cm^{-1} , Amid). Die Strukturzuordnung erfolgte anhand der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Entgegen der Erwartung erwiesen sich jedoch die Amide mit m/z 235 nicht als die Norbomyllderivate 75a–b (bizyklisches System), sondern als die trizyklischen cis/trans-Isomere 77 (Verhältnis cis/trans ca. 1:3; Ausbeute 64 %). 77 und das Produkt 78 mit m/z 233 besitzen das gleiche Grundgerüst, das aus Norbornan mit exo-anneliertem Fünfring besteht, jedoch enthält der Fünfring bei 78 zusätzlich eine CC-Doppelbindung (Ausbeute 24 %). Daraus ist zu folgern, daß sich beide von der gleichen Nickel-Zwischenstufe 76 ableiten.

Für die Umsetzung von 43' mit Norbornen zu 77 bzw. 78 läßt sich folgender Reaktionsverlauf formulieren (Schema 32): Die CC-Verknüpfung erfolgt durch den Einschub des Alkens in die (η^1 -Allyl)-Form des Nickelkomplexes 43' und ergibt zunächst 74. Eine anschließende intramolekulare Insertion der CC-Doppelbindung in die $\text{NiC}_{\text{sek.}}$ -Bindung führt zu 76. Aus diesem werden durch Protonolyse die gesättigten cis/trans-Carbonsäureamide 77 freigesetzt, während 78 durch eine β -H-Eliminierung (Abspaltung von HNiI) entsteht. Wenn die Bildung von 78 wie beschrieben erfolgt, sollte es möglich sein, durch eine Temperatursteigerung oder längere Reaktionszeiten zu einer höheren Ausbeute dieser Verbindung zu gelangen. Die hierzu erforderlichen Versuche wurden jedoch nicht mehr durchgeführt, da nun ein anderes ungesättigtes Substrat eingesetzt werden sollte.



Schema 32

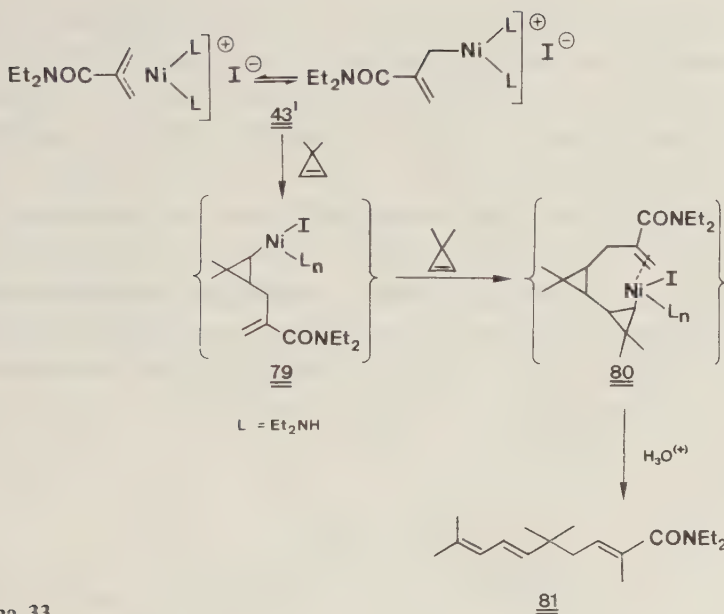
6.5 mit 3,3-Dimethylcyclopropen

Es war interessant herauszufinden, ob sich 3,3-Dimethylcyclopropen gegenüber 43' ebenso wie das bicyclische Norbornen verhält oder infolge seiner höheren Ringspannung ein abweichender Reaktionsverlauf auftritt.

3,3-Dimethylcyclopropen reagierte mit 43' (Molverhältnis 3:1) in THF nicht bei RT, son-

dem erst bei 45 °C. Die Protonolyse lieferte auch hier keine einheitliche Verbindung, sondern ein Produktgemisch. Aus diesem konnte die Hauptkomponente mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie isoliert werden. Unter kombiniertem Einsatz der MS-, IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde diese als das offenkettige Triencarbonsäureamid 81 (Ausbeute 40 %) charakterisiert. Überraschend ist, daß a) 81 keinen Cyclopropylrest mehr enthält und b) es zu einer 2/1 CC-Verknüpfung zwischen 3,3-Dimethylcyclopropen und 43' gekommen ist. Dies beruht offensichtlich darauf, daß sich nach der Insertion des 3,3-Dimethylcyclopropens eine reaktive Nickelzwischenstufe bildet ($\text{NiC}_{\text{sek.}}$ -Bindung !), die unmittelbar ein zweites Moläquivalent des Substrates aufnimmt.

Für Bildung von 81 bei der Umsetzung von 43' mit 3,3-Dimethylcyclopropen wird die Reaktionsfolge gemäß Schema 33 vorgeschlagen: Zunächst erfolgt eine 1/1 CC-Verknüpfung des Cyclopropens mit 43' zu 79. Die Insertion von weiterem 3,3-Dimethylcyclopropen führt zu 80. Im Zuge der Protonolyse wird schließlich das offenkettige Triencarbonsäureamid 81 isoliert. Es sei jedoch angemerkt, daß keine Hinweise darauf existieren, ob die Öffnung der Dreiringe schon in den postulierten Nickelzwischenstufen 79 und 80 erfolgt oder erst im Verlauf der hydrolytischen Aufarbeitung. Sollte es gelingen, die Reaktion so zu führen, daß die Umsetzung auf der Stufe des 1/1 Verknüpfungsproduktes 79 stehen bleibt, so könnte das dann anfallende Hydrolyseprodukt u. U. darüber Aufschluß geben. Aus den GC/MS-Analysen ging hervor, daß zwar Verbindungen mit dem erwarteten Molekülpeak von m/z 195 in der Produktmischung vorliegen, da diese jedoch in nur geringen Mengen angefallen waren, erschien eine Isolierung nicht aussichtsreich. Auf eine Ausbeute-Optimierung dieser Produkte wurde verzichtet. Die der Bildung von 81 zugrunde liegende Ringöffnung der Cyclopropylsysteme wurde bereits von *Binger* et al. beim Erhitzen von Cotrimeren aus 3,3-Dimethylcyclopropen und Methylacrylat beobachtet⁷⁵⁾.



Schema 33

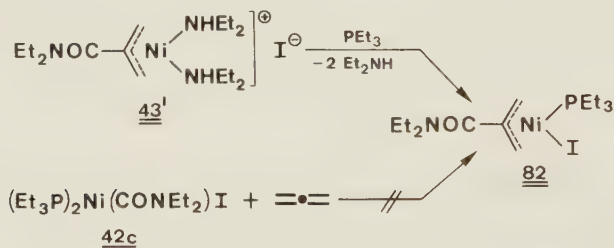
Die vorstehenden Ergebnisse lassen erkennen, daß sich auch **43'** als Edukt zur CC-Verknüpfung mit Alkenen eignet, jedoch nur dann, wenn aktivierte Olefine, wie 1,2-Propadien, 2-Bicyclo[2.2.1]hepten und 3,3-Dimethylcyclopropen, statt Ethen und Styrol zum Einsatz gelangen.

7 Ligendenaustausch an **43'** mit PEt_3

Ein Ligendenaustausch von Et_2NH gegen PEt_3 hatte bereits am Alkenylnickel-Komplex **32a** (siehe Abschnitt 5.3) zu einer Reaktivitätssteigerung geführt. So war es naheliegend zu testen, ob dies auch am funktionalisierten $(\eta^3\text{-Allyl})$ nickel-Komplex **43'** der Fall ist.

Zu einer Lösung von **43'** in THF bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein Moläquivalent PEt_3 gegeben und

die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Eine Farbveränderung von hellrot nach braun deutete auf einen Ligandenaustausch hin. Aus der Lösung ließ sich ein orangefarbener Feststoff (Fp.: 52 °C) isolieren. Die Elementaranalyse belegt ein Ni/P-Verhältnis von 1:1, und aus dem IR-Spektrum geht hervor, daß keine NH-Valenzschwingungsbanden mehr vorliegen, die CONEt₂-Gruppe hingegen im Komplex verblieben ist (1630 cm⁻¹ νC=O). Somit wurden die beiden Et₂NH-Liganden in 43' durch einen PEt₃-Liganden zu 82 substituiert. Im Gegensatz zu 43' enthält 82 keine paramagnetischen Verunreinigungen, so daß ³¹P-, ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden konnten. Diese Messungen verdeutlichen, daß ein η³-Allylsystem und ein Neutral-Ligand (PEt₃) am Zentralatom fixiert sind. Es ist davon auszugehen, daß auch das Iodid koordinativ gebunden wird. Somit handelt es sich bei 82 um einen 16-Elektronen-Komplex, der Insertionsreaktionen zugänglich sein sollte.



Schema 34

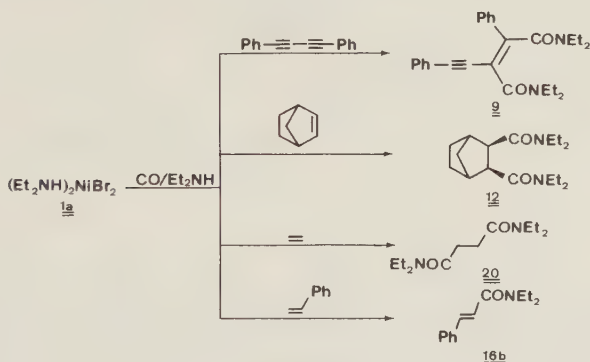
Die Einwirkung von 1,2-Propadien auf 82 führte in einer Reihe von Versuchen unter verschiedenen Bedingungen nicht zur Reaktion. Der mit dem Ligandenaustausch verbundene Verlust des "Kationencharakters" hat offenbar eine Reaktivitätsminderung zur Folge. Es bleibt noch anzumerken, daß bereits vergeblich versucht wurde, 82 durch Umsetzung von 1,2-Propadien mit (PEt₃)₂Ni(CONEt₂)I (42c) darzustellen⁴⁶⁾, das PEt₃ aber auch dort zu einer Desaktivierung des Carbamoyl-Komplexes geführt hat.

Ob noch andere Zwischenstufen aus der Umsetzung von 7b mit ungesättigten Substraten (z. B. 10c) zu CC-Verknüpfungsreaktionen geeignet sind, müssen weitere Untersuchungen zeigen.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Ergebnisse erzielt:

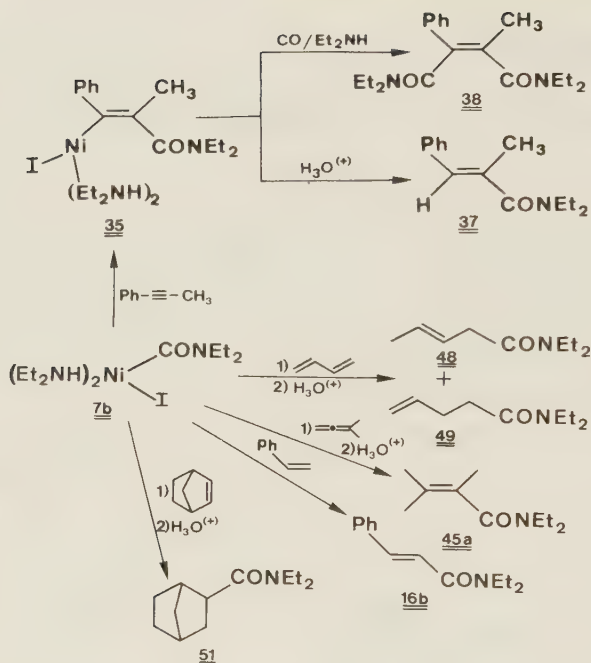
- A) Bei der Umsetzung von 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin mit dem System $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiBr}_2$ (1a)/CO/ Et_2NH bildet sich in einer Eintopfreaktion das dicarbamoylierte Enin 9. Unter vergleichbaren Bedingungen entstehen aus den Alkenen, 2-Bicyclo[2.2.1]hepten und Ethen die ebenfalls dicarbamoylierten Produkte 12 und 20. Abweichend hiervon führt die Reaktion mit Styrol zum Zimtsäureamid 16b.



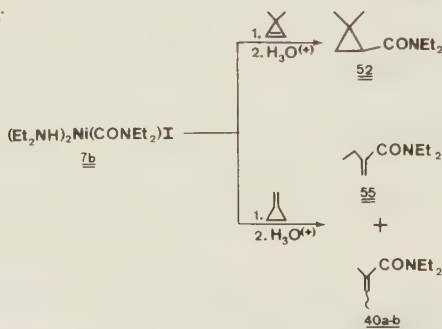
- B1) Es wird belegt, daß die aus $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiX}_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) CO und Et_2NH entstehenden Verbindungen vom Typ $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{Ni}(\text{CONEt}_2)\text{X}$ die Startkomplexe für die unter A) durchgeführten Carbamoylierungen ungesättigter Substrate darstellen:

So reagiert $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{Ni}(\text{CONEt}_2)\text{I}$ (7b) mit 1-Phenylpropin zu dem 1/1 Additionsprodukt 35. Die Protonolyse von 35 führt zu 37 und die Einwirkung von CO/ Et_2NH zu 38.

7b bildet mit 1,3-Butadien, 3-Methyl-1,2-butadien oder 2-Bicyclo[2.2.1]hepten 1/1 Verknüpfungsprodukte, aus denen durch Protonolyse 48, 49, 45a oder 51 erhalten werden, während beim Einsatz des Styrols Zimtsäureamid (16b) entsteht.



B2) Das Reaktionsverhalten von 7b gegenüber gespannten Olefinen, wie 3,3-Dimethylcyclopropan und Methylencyclopropan wird aufgezeigt: 7b reagiert mit beiden Alkenen im Sinne einer 1/1 CC-Verknüpfung. Während mit dem ersten unter Ringerhalt 52 gebildet wird, entstehen mit dem letzten unter Ringöffnung die offenkettigen Amide 40a-b und 55.

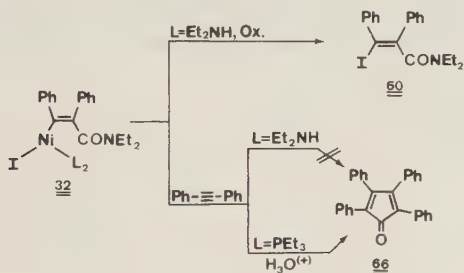


B3) Das in 7b am Nickel fixierte Et_2NH läßt sich durch andere Liganden, wie PhPEt_2 ,

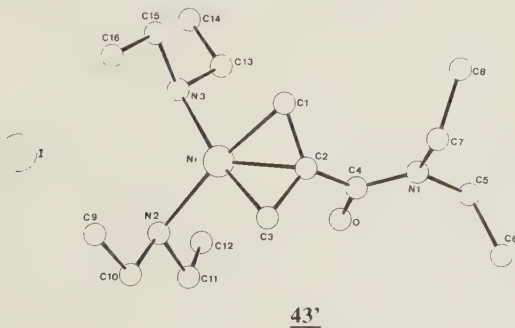
Ph_2PEt , $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2$, TMED oder bipy ersetzen. Die so erhaltenen Carbamoyl-Komplexe werden mit Hilfe spektroskopischer Methoden charakterisiert.

- C) Der aus 7b und Diphenylethin leicht zugängliche Alkenylnickel-Komplex 32a liefert bei der Oxidation mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ bzw. FeCl_3 , kein CC-Verknüpfungsprodukt, sondern das Iodphenylzimtsäureamid 60.

32a ($\text{L} = \text{Et}_2\text{NH}$) reagiert nicht mit Diphenylethin. Wird jedoch das Et_2NH durch PEt_3 zu 32b ersetzt, so erfolgt eine 1/1 CC-Verknüpfung. Eine anschließende intramolekulare Zyklisierung führt im Zuge der Protonolyse zum Tetracyclon (66).



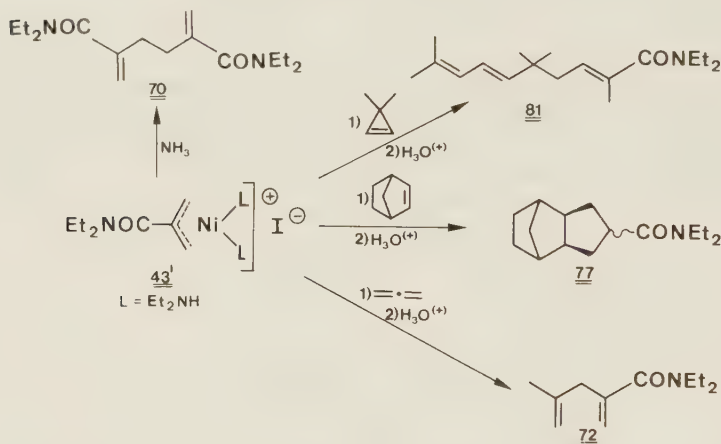
- D1) Aus 1,2-Propadien und 7b bildet sich 43'. Die Kristallstrukturanalyse macht deutlich, daß zwischen dem Iodid und dem Nickel keine koordinative Bindung vorliegt. 43' kann somit als ein "Kationenkomplex" aufgefaßt werden.



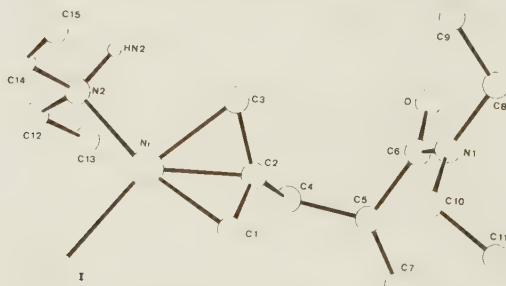
- D2) Mit dem an 43' fixierten funktionalisierten Allylrest lassen sich CC-Verknüpfungen realisieren: So induziert NH_3 die Dimerisierung des Allylrestes am Nickel unter

Bildung von 70.

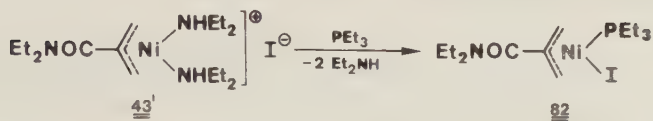
Alkene reagieren unter Insertion mit 43': 3,3-Dimethylcyclopropan liefert das offenkettige 2/1 Verknüpfungsprodukt 81 und 2-Bicyclo[2.2.1]hepten bzw. 1,2-Propadien die 1/1 Additionsprodukte 77 bzw. 72.



- D3) Die bei Einwirkung von 1,2-Propadien auf 43' (siehe D2) entstehende Verbindung 71 konnte abgefangen werden. Aus der Kristallstrukturanalyse geht hervor, daß es sich bei 71 im Gegensatz zu 43' um einen neutralen Allylnickel-Komplex handelt. Das Iodid befindet sich nun in der Koordinationssphäre des Zentralatoms.



- D4) Beim Ligandenaustausch an 43' von Et₂NH gegen PEt₃ entsteht der Monophosphan-Komplex 82 (spektroskopische Charakterisierung).



Ein Vergleich des Reaktionsverhaltens der drei η^3 -Allylnickel-Komplexe 43', 71 und 82 gegenüber 1,2-Propadien ergibt, daß 43' bereits bei RT, 71 erst bei 60 °C und 82 unter vergleichbaren Bedingungen keine CC-Verknüpfung eingeht.

B Experimenteller Teil

1 Herstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

Alle in der vorliegenden Arbeit aufgeführten metallorganischen Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Daher wurden sämtliche Operationen in ausgeheizten Apparaturen unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

Lösungsmittel

Pentan, Hexan und Diethylether wurden zunächst über CaCl_2 und Natriumdraht vorgetrocknet und anschließend in Umlaufapparaturen über K/Na-Legierung destilliert. Die Destillation von Toluol erfolgte über NaAlEt_4 , die von THF über MgEt_2 .

Gase

CO für Autoklavenversuche wurde durch eine Oxisorb-Trockenpatrone der Firma Mes-ser-Griesheim GmbH geleitet, sonst zum Trocknen durch Triisobutylaluminium in Aliphatin und nachgeschaltete CaCl_2 -Trockentürme. Das verwendete Ethen, Propen und 1,2-Propadien wurde direkt der Bombe entnommen. Den Berechnungen von Gasmengen liegt ein Molvolumen von 24 Litern zugrunde.

Organische Verbindungen

Diethylamin und TMED wurden über KOH-Plättchen getrocknet und unter Argon destilliert. DPPE (Aldrich) und Diphenylethin waren am Institut vorhanden und wurden am HV getrocknet. Triethylphosphan, Diphenylethylphosphan, Diethylphenylphosphan (alle Strem), 2-Bicyclo[2.2.1]hepten und Styrol waren ebenfalls vorhanden und wurden unter Argon destilliert. 2-Butin wurde mir freundlicherweise von Herrn Dr. R. Rienäcker überlassen. Es

wurde mit NaAlEt_4 getrocknet und destilliert. 3,3-Dimethylcyclopropen und Methylencyclopropan erhielt ich dankenswerterweise aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Binger.

Weitere Ausgangs- und Vergleichsverbindungen

$(\text{PNP})\text{NiI}_2$ wurde nach Lit.⁷⁶⁾ TlBF_4 aus Tl_2CO_3 nach Lit.⁷⁷⁾ hergestellt. Die Herstellung von 1,4-Diphenyl-1,3-butadiin erfolgte nach Lit.³⁴⁾. Zimtsäure-N,N-diethylamid, Tiglinsäure-N,N-diethylamid, Pentensäure-N,N-diethylamid und 1,3-Pentadiencarbonsäure-N,N-diethylamid wurden nach Literaturvorschrift⁷⁸⁾ aus den entsprechenden Säuren über das Säurechlorid dargestellt.

2 Analysenverfahren

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden in Kapillarröhrchen an einer BÜCHI-Schmelzpunktapparatur SMP-20 ermittelt und sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen

Die C-, H-, I-, N-, Ni- und P-Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr, durchgeführt.

Spektroskopische Messungen

Die IR-Spektroskopie von Feststoffen wurde an KBr-Preßlingen oder von Flüssigkeiten kapillar mit einem NICOLET 7199 FT-IR-Spektrometer vorgenommen. Die Durchführung der Raman-Spektroskopie erfolgte an Proben in Glaskapillaren mit einem CUDERG T 800.

Massenspektroskopische Untersuchungen wurden unter fraktionierter Verdampfung mit einem Varian MAT CH 5 bzw. MAT CH 7 oder einem FINNIGAN MAT 8230 (CI), jeweils 70 eV, GC/MS-Kopplungen mit einem Gaschromatographen F 22 (Perkin Elmer) in Kombination mit VARIAN MAT CH 7A, durchgeführt. Die Zusammensetzung von Gasgemischen wurde mit dem Massenspektrometer CEC-103 und durch anschließende Regressionsanalyse mittels Datenverarbeitung bestimmt.

Zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren dienten ein VARIAN A 60, ein BRUKER WP 80, AM 200 oder WH 400 FT (Verschiebungen beziehen sich auf TMS als internen Standard), der ^{13}C -NMR-Spektren ein BRUKER WM 300 und der ^{31}P -NMR-Spektren ein BRUKER WP 80 FT (externer Standard H_3PO_4).

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem NONIUS-CAD 4 Einkristalldiffraktometer durchgeführt.

Chromatographische Methoden

Für die säulenchromatographischen Trennungen wurde Kieselgel 60 – Korngröße 0,040 – 0,063 mm (230– 400 mesh ASTM) der Firma Merck eingesetzt.

Die analytischen Gaschromatogramme wurden mit den Geräten VARIAN 3700, PERKIN ELMER F22 und Dani PTV aufgenommen, die mit Flammenionisationsdetektoren ausgestattet waren. Die Analysenbedingungen sind in Tabelle 5 aufgeführt:

Tabelle 5: *Bedingungen der GC-Analysen*

Nr.	Gerät	Säule	Länge/m	Temp./°C	Temp.-Progr.	Trägergas	Druck/bar
GC 1	VARIAN	PS 240	20	50 – 280	8 °C/min	He	1.0
GC 2	VARIAN	CW-20M	29	70 – 240	8 °C/min	H ₂	1.0
GC 3	VARIAN	OV-1	15	80 – 280	8 °C/min	He	0.5
GC 4	VARIAN	CW-20M	49	70 – 240	8 °C/min	He	1.0
GC 5	DANI	OV-1	48	80 – 280	8 °C/min	H ₂	1.0
GC 6	F 22	PS 240	45	100 – 280	8 °C/min	He	1.0

Die Ausbeutebestimmung erfolgte anhand der Flächenprozentage unter Berücksichtigung der Responsefaktoren der eingesetzten Lösungsmittel.

3 Umsetzung von (Et₂NH)₂NiBr₂ (1a), CO und Et₂NH

3.1 mit 1,4-Diphenylbutadiin (6)

2.13 g (10.58 mmol) 1,4-Diphenylbutadiin (6) und 2.5 ml Et₂NH werden zu einer Suspension von 2.49 g (6.8 mmol) 1a in 30 ml THF/Et₂O (2:1) gegeben. Nach Überführen der hellblauen Mischung in einen 100 ml-Stahlautoklaven und Erwärmen auf 100 °C , stellt sich ein Innendruck von ca. 5 bar ein. Man dosiert unter Rühren CO mit einem Partialdruck von jeweils ca. 1 bar so oft zu, bis die Gasaufnahme beendet ist (3 Tage). Nach Abkühlen der Reaktionsmischung und Entfernen der flüchtigen Bestandteile im ÖV {Vorsicht Ni(CO)₄!} wird der Rückstand mit 20 ml 2 N H₂SO₄ hydrolysiert und mit Et₂O/CHCl₃ (2:1) extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO₄ und Abdestillieren des Et₂O/CHCl₃-Gemisches bleiben 4.57 g eines rotbraunen Öls zurück. Dieses wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Et₂O/Cyclohexan 2:1) und das erhaltene hellgelbe Öl aus Hexan/Et₂O (1:1) kristallisiert.

Erhalten: 2.46 g (6.12 mmol, 90 % d. Th.) 9, farbloser Feststoff

1,4-Diphenylbut-1-en-3-in-1,2-dicarbonsäure-N,N-diethylamid

Fp.: 105 °C

Elementaranalyse: gef.: C, 77.64; H, 7.16; N, 6.98 % $C_{26}H_{30}N_2O_2$ (402.5)

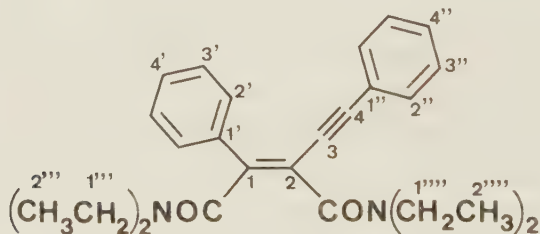
ber.: C, 77.61; H, 7.46; N, 6.97 %

MS (70 eV): m/z 402 ($[M]^+$, 10 %); 330 ($[M-NEt_2]^+$, 100); 302 ($[M-CONEt_2]^+$, 25); 202 ($[M-2(CONEt_2)]^+$, 45); 100 ($[CONEt_2]^+$, 40); 72 ($[C_4H_{10}N]^+$, 90).

IR (KBr): 1635 $\nu(CO)$; 760 $\delta(H-C_{phenyl})$, 690 cm^{-1} $\delta(CC_{phenyl})$.

Raman (Glaskapillare): 2190 $\nu(C\equiv C)$; 1585 cm^{-1} $\nu(C=C$ u. $CC_{phenyl})$.

1H -NMR (d⁶THF, 300 K, 400 MHz): δ 7.80 (m, 2H, H-4', H-4''); ~ 7.3 (m, 8H, H-2', H-3', H-2'', H-3''); 3.50 (q, 2H, H-1'''); 3.37 (q, 2H, H-1'''); 3.33 (q, 2H, H-1'''); 3.25 (q, 2H, H-1'''); 1.24 (t, 3H, H-2'''); 1.11 (t, 3H, H-2'''); 1.00 (t, 3H, H-2'''); 0.74 ppm (t, 3H, H-2''').



^{13}C -NMR (d⁶Dioxan, 297 K, 75 MHz): δ 167.9 (s(t), 1C, CO); 165.9 (s(t), 1C, CO); 145.7 (s(t), 1C, C-1); 135.9 (s(t), 1C, C-1'); 132.2 (d(m), 1C, C-2''), J(CH) = 164 Hz); 129.5 (d(t), 1C, C-4', J(CH) = 160 Hz); 129.4 (d(t), 1C, C-4', J(CH) = 161 Hz); 129.2 (d(m), 2C, C-2', J(CH) = 162 Hz); 129.0 (d(d), 2C, C-3'', J(CH) = 160 Hz); 128.9 (d(d), 2C, C-3'); 123.6 (s(m), 1C, C-1''); 118.7 (s(s), 1C, C-2); 97.5 (s(t), 1C, C-4); 86.4 (s(s), 1C,

C-3); 43.6 (t, 1C, C-1''', J(CH) = 138 Hz); 43.3 (t, 1C, C-1''''', J(CH) = 138 Hz); 39.3 (t, 1C, C-1''', J(CH) = 138 Hz); 39.0 (t, 1C, C-1''''', J(CH) = 138 Hz); 13.8 (q, 1C, C-2''', J(CH) = 126 Hz); 13.2 (q, 1C, C-2''''', J(CH) = 126 Hz); 12.5 ppm (q, 2C, C-2''', C-2''''', J(CH) = 126 Hz).

3.2 Umsetzung von 1a, CO und Et₂NH mit Alkenen

3.2.1 mit 2-Bicyclo[2.2.1]hepten

Zu einer hellblauen Suspension von 3.4 g (9.4 mmol) 1a in 90 ml THF/Et₂O (2:1) werden 2.9 ml Et₂NH und 5.5 ml (47 mmol) 2-Bicyclo[2.2.1]hepten gegeben. Die Reaktionsmischung wird in einem 200 ml-Stahlautoklaven auf 70 °C erwärmt, wobei sich ein Innendruck von ca. 1.2 bar einstellt. Unter Rühren wird CO mit einem Partialdruck von 1.5 bar aufgepreßt und nach Druckabnahme im Verlauf eines Tages jeweils neues hinzugegeben, bis keine Gasaufnahme mehr zu beobachten ist. Die abgekühlte grüngelbe Suspension wird mit 20 ml 2 N H₂SO₄ hydrolysiert {Vorsicht Ni(CO)₄ !} mit Et₂O/CHCl₃ (2:1) extrahiert und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Hexan/CHCl₃ (1:1) umkristallisiert.

Erhalten: 1.67 g (5.67 mmol, 56 % d. Th.) 12, farbloser Feststoff

2-Bicyclo[2.2.1]heptan-2,3-exo-dicarbonsäure-N,N,N',N'-tetraethylamid

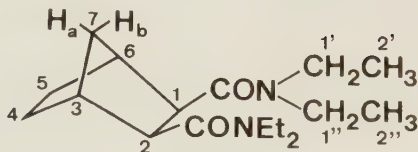
Fp. 122–4 °C

Elementaranalyse: gef.: C, 69.16; H, 10.26; N, 9.47 % C₁₇H₃₀N₂O₂ (294.4)

ber.: C, 69.35; H, 10.27; N, 9.51 %

MS (70 eV): m/z 294 ([M]⁺, 0.1%); 222 ([M-NEt₂]⁺, 100); 100 ([CONEt₂]⁺, 15); 72 ([C₄H₁₀N]⁺, 20).

IR (KBr): 1645 ν_s (C=O); 1625 ν_{as} (C=O).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K, 400 MHz): δ 3.46 (m, 2H, H-1', $^2J(\text{H-1}') = -13.6$ Hz, H-1''); 3.31 (m, 2H, H-1', H-1'', $^2J(\text{H-1}'') = -15.0$ Hz); 3.17 (m, 2H, H-1', H-1''); 3.13 (m, 2H, H-1', H-1''), 2.66 (s, 2H, H-1, $^3J(\text{H-6}) = 0$ exo !, H-2); 2.47 (s, 2H, H-3, H-6); 2.34 (d, 1H, H-7b); 1.62 (d, 2H, H-4, H-5); 1.25 (d, 2H, H-4, H-5); 1.22 (d, 1H, H-7a, $^3J(\text{H-1}) = 1.6$ Hz); 1.15 (t, 6H, H-2', H-2'' $^3J(\text{H-1}'') = 7.1$ Hz); 1.06 ppm (t, 6H, H-2', H-2'').

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 297 K, 75 MHz): δ 171.28 (s, 2C, CO); 49.68 (d, 2C, C-1, $^1J(\text{CH}) = 131.2$ Hz); 41.58 (t, 2C, C-1', $J(\text{CH}) = 135$ Hz); 41.30 (d, 2C, C-3, C-6, $^1J(\text{CH}) = 144.5$ Hz); 39.74 (t, 2C, C-1'', $J(\text{CH}) = 138$ Hz); 36.33 (t, 1C, C-7, $^1J = 138.3$ Hz, 131.2 Hz); 29.52 (t, 2C, C-4, C-5, $J(\text{CH}) = 131$ Hz); 14.40 (q, 2C, C-2'); 12.88 ppm (q, 2C, C-2'').

Vgl. zu $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten Lit.⁷⁹⁾

3.2.2 mit Styrol

Eine Suspension von 1.98 g (5.43 mmol) 1a in 30 ml $\text{THF/Et}_2\text{O}$ (2:1) wird mit 2 ml (19 mmol) Et_2NH und 3.1 ml (27.2 mmol) Styrol versetzt und in einem 100 ml-Autoklaven unter Rühren auf 120 °C erhitzt. Dabei stellt sich ein Innendruck von 5 bar ein. Es wird CO mit einem Partialdruck von 1 bar zugegeben und im Laufe von 6 Tagen nach Druckabnahme jeweils neues Gas zudosiert bis keine Gasaufnahme mehr beobachtet wird.

Nach Abkühlen der Reaktionsmischung erfolgte die Aufarbeitung, wie vorstehend beschrieben. Der Destillation im Vakuum (10^{-4} bar) bei 80 °C folgt eine gaschromatographische Analyse (Bed.: GC 1) des erhaltenen farblosen Öls.

Erhalten: 0.43 g (2.1 mmol, 39 % d. Th.) 16b

Zimtsäure-N,N-diethylamid, $C_{13}H_{17}NO$ (203.3)

Die Gaschromatogramme und MS-Spektren des Produkts und der Referenzverbindung stimmten überein.

physikal. und spektroskop. Daten der Referenzverbindung:

Fp.: 67 °C

MS (70 eV): m/z 203 ($[M]^+$, 20 %); 131 ($[M-NEt_2]^+$, 100); 103 ($[M-CONEt_2]^+$, 50).

IR (KBr): 1650 $\nu(C=C)$; 1595 $\nu(C=O)$; 980 $\delta(C=C)$; 760 $\delta(H-C_{phenyl})$, 710 cm^{-1}
 $\delta(CC_{phenyl})$.

1H -NMR ($CDCl_3$, 303 K, 80 MHz): δ 7.62 (d, 1H, $=CH-Ph$); 7.19–7.41 (m, 5H, H-Phenyl); 6.71 (d, 1H, $=CH-CO$); 3.39 (q, 4H, NCH_2); 1.13 ppm (t, 6H, CH_3).

In Spuren lassen sich durch GC/MS-Kopplung 13 und 16a nachweisen.

13: MS (70 eV) m/z 304 ($[M]^+$, 2 %); 232 ($[M-C_4H_{10}N]^+$, 30); 204 ($[M-CONEt_2]^+$, 20); 100 ($[CONEt_2]^+$, 100); 72 ($[C_4H_{10}N]^+$, 70).

16a: MS (70 eV) m/z 205 ($[M]^+$, 40 %); 114 ($[M-C_7H_7]^+$, 30); 105 ($[M-CONEt_2]^+$, 40); 100 ($[CONEt_2]^+$, 25); 91 ($[C_7H_7]^+$, 60).

3.2.3 mit Ethen

In einem 100 ml-Autoklaven werden 2.88 g (7.89 mmol) 1a in 30 ml THF/ Et_2O (2:1) suspendiert und mit 2.9 ml (28 mmol) Et_2NH versetzt. Nach Aufpressen von 10 bar Ethen und Aufheizen auf 80 °C wird CO mit einem Druck von ca. 0.9 bar zudosiert. Nach

Druckabnahme wird innerhalb von 3 Tagen weiteres CO zugegeben bis sich keine Gasaufnahme mehr feststellen läßt. Nach Abkühlen der Mischung erfolgt die übliche Aufarbeitung (siehe oben). Das erhaltene braune Öl (0.85 g) wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel: Et_2O).

Erhalten: 0.64 g (2.8 mmol, 35 % d. Th.) 20

Bernsteinsäure-N,N-diethylamid, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (228.3)

MS (70 eV): m/z 228 ($[\text{M}]^+$, 25 %); 156 ($[\text{M}-\text{NEt}_2]^+$, 100); 128 ($[\text{M}-\text{CONEt}_2]^+$, 60); 72 ($[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 70).

IR (kapillar): 1635 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$.

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 K, 200 MHz): δ 3.38 (q, 8H, NCH_2); 2.69 (s, 4H, CH_2); 1.20 (t, 6H, CH_3); 1.11 ppm (t, 6H, CH_3).

3.2.4 mit Propen

2.33 g (6.39 mmol) 1a werden in 30 ml $\text{THF}/\text{Et}_2\text{O}$ (2:1) suspendiert, mit 2.3 ml (22.2 mmol) Et_2NH und 768 ml Propen versetzt. Auf die Reaktionsmischung in einem 100 ml-Autoklaven werden unter Rühren bei 100 °C 0.7 bar CO aufgepreßt. Nach Absinken des Drucks wird die CO-Zugabe so oft wiederholt, bis die Gasaufnahme beendet ist (3 Tage). Nach Abkühlen der Mischung erfolgt die übliche Aufarbeitung (siehe oben). Der Rückstand wird bei einem Druck von 10^{-4} bar und einer Temperatur von 60 °C kondensiert und das erhaltene hellgelbe Öl gaschromatographisch (Bed.: GC 1) und massenspektroskopisch analysiert.

Erhalten: 0.10 g (0.4 mmol, 6 % d. Th.) 21

2-Methylbernsteinsäure-N,N-diethylamid, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (242.4)

MS (70 eV): m/z 242 ($[\text{M}]^+$, 10 %); 170 ($[\text{M}-\text{NEt}_2]^+$, 80); 142 ($[\text{M}-\text{CONEt}_2]^+$, 30); 100 ($[\text{CONEt}_2]^+$, 40); 72 ($[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 100).

4.1 Herstellung der Ausgangsverbindung $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{Ni}(\text{CONEt}_2)\text{I}$ (7b)

8.6 g (18.7 mmol) $(\text{Et}_2\text{NH})_2\text{NiI}_2$ werden in einem 250 ml-Schlenkgefäß, ausgestattet mit einem Magnetrührer, vorgelegt. Nach der Zugabe von 190 ml $\text{Et}_2\text{NH}/\text{THF}/\text{Et}_2\text{O}$ (2:1:1) und Entfernen des Argonpolsters wird rasch bei 15 °C genau ein Moläquivalent (450 ml) CO mit leichtem Überdruck (ca. 1 bar) eingeleitet. Dabei verfärbt sich die grüne Suspension zunächst braun, später rot, wobei sich 3.68 g (18.3 mmol) $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{I}$ abscheiden, die nach etwa 15 Minuten abgetrennt werden. Beim Abkühlen des Filtrats auf -18 °C kristallisiert ein roter Feststoff aus, der im Vakuum (20×10^{-3} bar) getrocknet wird.

Erhalten: 7.43 g (mmol, 92 % d. Th.) 7b, roter Feststoff

Der Fp., das IR- und MS-Spektrum stimmen mit den analytischen Daten aus der Literatur³¹⁾ überein.

4.1.1 Hydrolyse von 7b

a) unter sauren Bedingungen:

1.30 g (3.0 mmol) 7b werden bei -78 °C in 35 ml Et_2O suspendiert. Das Gefäß wird mit einem Tropftrichter versehen, in dem sich 20 ml 2 N H_2SO_4 befinden. Man läßt die Temperatur auf ca. 0 °C ansteigen und beginnt dann mit der raschen Zugabe der Säure. Das freigesetzte Gasvolumen wird mit einer Hg-Gasbürette gemessen. Nach Erreichen der Raumtemperatur wird solange gerührt bis die Lösung klar ist. Die Gasanalyse erfolgte massenspektrometrisch.

Erhalten: 70 ml (2.91 mmol, 97 % d. Th.) CO

b) unter alkalischen Bedingungen:

1.12g (2.59 mmol) 7b werden in 35 ml Et_2O bei -78 °C suspendiert und 20 ml 2 N NaOH hinzugegeben. Nach einem halben Tag werden unter Rühren bei RT 25 ml 2 N H_2SO_4 zugetropft; dabei wird CO_2 frei.

Erhalten: 59 ml (2.45 mmol, 95 % d. Th.) CO_2

4.2 Herstellung des Carbamoylnickelbromid-Clusters 31a

2.91 g (7.98 mmol) 1a werden in 80 ml Et₂NH/THF/Et₂O (2:1:1) suspendiert und bei 15 °C aus der Hg-Bürette 179 ml (7.98 mmol) CO zugegeben. Dabei verfärbt sich der Ansatz braun. Nach etwa 16 Stunden wird filtriert, das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und in Et₂O aufgenommen. Beim Abkühlen auf – 78 °C kristallisiert ein brauner Feststoff aus. Erhalten: 2.79 g (3.4 mmol, 43 % d. Th.) 31a, brauner Feststoff

Fp.: 137–9 °C (Zers.)

Elementaranalyse:

gef.: C, 34.85; H, 6.30; N, 9.15; Ni, 21.33; Br, 20.10 % (809.6) C₂₄H₅₁N₅O₄Ni₃Br₂
ber.: C, 35.61; H, 6.35; N, 8.65; Ni, 21.75; Br 19.74 %

IR (KBr): 3280 ν(NH); 1530, 1495 cm⁻¹ ν(CO).

5 Umsetzungen des Carbamoylnickelkomplexes 7b mit Alkinen

5.1 mit 1-Phenylpropin

4.45 g (10.3 mmol) des Nickelcarbamoyl-Komplexes 7b werden in 40 ml Et₂O/Et₂NH (1:1) suspendiert und mit 2.2 ml (15.8 mmol) 1-Phenylpropin versetzt. Nach dreitägigem Rühren scheidet sich ein grüngelber Feststoff ab. Dieser wird abfiltriert und mit wenig kaltem Ether gewaschen.

Erhalten: 4.05 g (7.42 mmol, 72 % d. Th.) 35, grüngelber Feststoff

Fp.: 169–171 °C (Zers.)

IR (KBr): 3250 $\nu(\text{NH})$; 1610 $\nu(\text{CO})$; 770 $\delta(\text{HC}_{\text{phenyl}})$; 705 cm^{-1} $\delta(\text{CC}_{\text{phenyl}})$.

Elementaranalyse:

gef.: C, 48.54; H, 6.89; N, 7.61; Ni 10.73; I, 23.15 % (546.2) $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{N}_3\text{NiOI}$

ber.: C, 48.38; H, 7.01; N, 7.69; Ni 10.75; I, 23.23 %

5.1.1 Hydrolyse des Alkenylnickel-Komplexes 35

1.37 g (2.51 mmol) 35 werden in 30 ml Et_2O suspendiert und bei 0 °C unter Ar tropfenweise mit sauerstofffreier 2 N H_2SO_4 versetzt. Nach sechs Stunden ist die Hydrolyse beendet, die wäßrige Phase wird zweimal mit Et_2O und einmal mit CHCl_3 extrahiert. Das Trocknen der organischen Phasen erfolgt über MgSO_4 . Nach Abdestillieren des Lösungsmittelgemisches bleibt ein analysenreines hellgelbes Öl zurück.

Erhalten: 0.49 g (2.26 mmol, 90 % d. Th.) 37, hellgelbes Öl

(E)–2-Methylzimsäure–N,N-diethylamid, $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$ (217.3)

MS (70 eV): m/z 217 ($[\text{M}]^+$, 50 %); 202 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 25); 145 ($[\text{M}-\text{NEt}_2]^+$, 100); 117 ($[\text{M}-\text{CONEt}_2]^+$, 98).

IR (kapillar): 1620 $\nu(\text{CO})$; 760 $\delta(\text{HC}_{\text{phenyl}})$; 695 cm^{-1} $\delta(\text{CC}_{\text{phenyl}})$.

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 K, 200 MHz): δ 7.35 (m, 5H, H-Phenyl); 6.51 (s, 1H, =CH); 3.45 (q, 4H, NCH_2); 2.10 (s, 3H, CH_3); 1.20 ppm (t, 6H, CH_3).

5.1.2 Umsetzung von 35 mit CO/Et₂NH

1.73 g (3.15 mmol) 35 werden in 30 ml THF/Et₂O (2:1) gelöst und mit 1.2 ml (11.6 mmol) versetzt. Auf diese Lösung im 100-ml-Autoklaven läßt man 15 bar CO einwirken, die rasch aufgenommen werden. Nachdem der Druck auf 10 bar gefallen ist, erhält man eine gelborange gefärbte Lösung, aus der Et₂NH₂I auskristallisiert ist. Nach üblicher Aufarbeitung fällt ein gelblicher Feststoff an, der aus Pentan/CHCl₃ umkristallisiert wird.

Erhalten: 0.23 g (0.73 mmol, 23 % d. Th.) 38, farbloser Feststoff

Methyl-phenyl-maleinsäure-N,N,N',N'-tetraethylamid, C₁₉H₂₈N₂O₂ (316.4)

Die Identifizierung erfolgte mit Hilfe einer Vergleichssubstanz²⁴⁾.

5.2.1 mit 2-Butin

4.02 g (9.30 mmol) 7b werden in Et₂O/Et₂NH (1:1) suspendiert und mit 1.5 ml (18.6 mmol) 2-Butin versetzt. Bei RT wird 5 Tage gerührt, wobei die rote Farbe der Lösung sich nach dunkelbraun verändert. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bleibt ein braunschwarzes Öl zurück, das sich mit den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht zur Kristallisation bringen läßt. Nach üblicher Aufarbeitung (siehe oben) wird die organische Phase zusätzlich mit einer 10 %igen Thiosulfat-Lösung gewaschen, um freies I₂ zu entfernen. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein braunes Öl, das im Vakuum (10⁻⁴ bar) bei 150 °C destilliert wird. Während ein hellgelbes Öl kondensiert, sublimiert ein farbloser Feststoff, der aus Pentan umkristallisiert wird. Die Analyse des Öls erfolgt durch GC/MS-Kopplung (Bed.: GC 4).

Erhalten: 0.86 g (5.3 mmol, 57 % d. Th.) Hexamethylbenzol, C₁₂H₁₈ (162.28)

Fp.: 166 °C

IR-Spektrum identisch mit Sadtler, IR-Grating-Spektren, Nr. 648

Erhalten: 0.22 g (1.12 mmol, 12 % d. Th.) 5,

Oxalsäure-N,N,N',N'-tetraethylamid C₁₀H₂₀N₂O₂ (200.3)

Der Nachweis erfolgte mit einer Vergleichssubstanz, dargestellt nach Lit.²⁷⁾.

Erhalten: 0.05 g (0.36 mmol, 4% d. Th.) 40a

(E)-2-Methyl-2-butensäure-N,N-diethylamid, C₉H₁₇NO (155.2)

Die Gaschromatogramme und MS-Spektren von 40a stimmen mit denen der Referenzverbindung überein.

spektroskopische Daten der Referenzverbindung:

MS (70 eV): m/z 155 ([M]⁺, 20 %); 140 ([M-CH₃]⁺, 100); 83 ([M-NEt₂]⁺, 90); 55 22 ([M-CONEt₂]⁺, 75).

IR (Kapillar): 1660 ν(CC); 1625 cm⁻¹ ν(CO).

¹H-NMR (CDCl₃, 303 K, 80 MHz): δ 5.62 (q, 1H, =CH); 3.36 (q, 4H, NCH₂); 1.83 (d, 3H, CH₃); 1.69 (dd, 3H, CH₃); 1.13 ppm (t, 6H, CH₃).

5.2.2 mit 2-Butin und CO

1.65 g (3.8 mmol) 7b werden bei -78 °C in 30 ml THF/Et₂O (2:1) suspendiert, in einen 100 ml-Stahlautoklaven gefüllt und 8 ml (102 mmol) 2-Butin zugegeben. Nach Entfernen des Argonpolsters durch kurzes(!) Anlegen eines Vakuums steigert man die Temperatur auf +30 °C und preßt CO mit einem Partialdruck von ca. 1 bar auf. Nach Absinken des Druckes wird weiteres CO von jeweils 1 bar zudosiert (1 Tag). Die Mischung ist nun hellgelb gefärbt und Et₂NH₂I auskristallisiert. Nach der Protonolyse wird mit Et₂O/CHCl₃ extrahiert und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittelgemisches erfolgt eine Destillation bei 10⁻⁴ bar und 50 °C; dabei geht ein ein hellgelbes Öl über, das gaschromatographisch untersucht wird. (Bed.: GC 6).

Erhalten: 0.48 g (2.6 mmol, 68 % d. Th.) 41, hellgelbes Öl

Das Massenspektren und Gaschromatogramme von 41 und der Referenzverbindung aus Lit.²⁸⁾ sind identisch.

6 Herstellung der Carbamoylnickel-Komplexe (42a-b, d-f) durch Liganden-Austausch

Allgemeine Vorschrift:

Zu einer Suspension von ca. 10 mmol 7b in 70 ml THF werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 20 mmol eines einzähnigen bzw. 10 mmol eines zweizähnigen Liganden getropft. Unter Rühren läßt man die Temperatur auf $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ steigen und zieht nach einem Tag das Lösungsmittel im Vakuum (21×10^{-3} bar) ab. Der Rückstand wird in 50 ml Et_2O /Pentan (2:1) aufgenommen und die Lösung auf $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Dabei scheidet sich ein Feststoff ab, der abfiltriert und im ÖV getrocknet wird.

$(\text{PNP})\text{Ni}(\text{CONEt}_2)\text{I}$ wurde entsprechend der Literaturvorschrift⁵¹⁾ dargestellt.

$(\text{R}_2\text{R}'\text{P})_2\text{Ni}(\text{CONEt}_2)\text{I}$ ($\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{Et}$; $\text{R} = \text{Et}$, $\text{R}' = \text{Ph}$) lassen sich auch nach Lit.³¹⁾ synthetisieren.

6.1 Herstellung von $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2$

24.74 g (121.8 mmol) LiPPh_2 werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF suspendiert. Aus einem Tropftrichter läßt man eine Lösung von 15 g (110.7 mmol) $\text{Et}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Cl}$ in ca. 6 Stunden zutropfen. Dabei färbt sich die rote Lösung orange. Anschließend wird das unverbrauchte LiPPh_2 mit 20 ml sauerstofffreiem H_2O hydrolysiert und im Scheidetrichter von der organischen Phase getrennt, die man über MgSO_4 trocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgt eine Destillation bei einer Badtemperatur von $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Druck von 0.5×10^{-4} bar.

Erhalten: 9.25 g (28.78 mmol, 29 % d. Th.) farbloses Öl, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{NEt}_2$

MS (70 eV): m/z 285 ($[\text{M}]^+$, 2%); 199 ($[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}]^+$, 5); 86 ($[\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}]^+$, 100).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 300 K, 32 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ entk.): δ -19.1 ppm

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 K, 400 MHz): δ 7.44 (m, 4H, o-H-Phenyl); 7.3 (m, 6H, H-Phenyl); 2.59 (m, 2H, CH_2N , $^3\text{J}(\text{PH}) = 11.7$ Hz); 2.51 (m, 4H, CH_2N); 2.21 (m, 2H, CH_2 , $^3\text{J} = 10.9$ Hz); 0.94 ppm (m, 6H, CH_3).

Tabelle 6: Ausbeuten und Charakterisierung der Carbamoylnickel-Komplexe

Nr.	Komplex-Fp.		Aus- (Zers.) beute	IR [cm ⁻¹] ν(CO)	MS [m/z]	Elementaranalyse [gef. (ber.)]					I	Summenformel (Molgewicht)
						C	H	N	P	Ni		
<u>42a</u>	103°C	51.0%	1545		—	48.50 (48.58)	6.42 (6.52)	2.21 (2.27)	10.01 (10.02)	9.66 (9.50)	20.74 (20.53)	C ₂₅ H ₄₀ NOPNi ₂ (618.1)
<u>42b</u>	119°C	65.1%	1555	kein [M] ⁺ , 272 ([PPHEt ₂ NIH] ⁺) 214 ([Ph ₂ PEt] ⁺), 72 ([C ₄ H ₁₀ N] ⁺).		55.15 (55.49)	5.18 (5.64)	2.11 (1.96)	9.08 (8.67)	8.62 (8.22)	17.79 (17.77)	C ₃₃ H ₄₀ NOPNi ₂ (714.2)
<u>42d</u>	146°C	79.3%	1490	kein [M(401)] ⁺ , 301 ([M-CONEt ₂] ⁺), 127 (t ⁺), 100([CONEt ₂] ⁺), 72 ([C ₄ H ₁₀ N] ⁺).		32.16 (32.87)	6.36 (6.52)	10.86 (10.45)	— (—)	14.80 (14.61)	31.86 (31.57)	C ₁₁ H ₂₆ N ₃ ONi ₂ (401.9)
<u>42e</u>	270°C	79.7%	1490	kein [M(441)] ⁺ , 341 ([M-CONEt ₂] ⁺), 214 ([341-t] ⁺), 156 ([Dipyl] ⁺), 128 ([HI] ⁺), 100 ([CONEt ₂] ⁺), 72([C ₄ H ₁₀ N] ⁺).		40.80 (40.77)	4.28 (4.11)	9.47 (9.51)	— (—)	11.84 (13.28)	28.19 (28.72)	C ₁₅ H ₁₈ N ₃ ONi ₂ (441.9)
<u>42f</u>	109°C	83.0%	1550	570 ([M] ⁺), 470 ([M-CONEt ₂] ⁺), 442 ([M-HI] ⁺), 285 (Lig ⁺) 128 ([HI] ⁺), 72 ([C ₄ H ₁₀ N] ⁺).		48.10 (48.37)	5.89 (6.00)	4.73 (4.90)	5.21 (5.40)	9.78 (10.17)	21.70 (22.22)	C ₂₃ H ₃₄ N ₂ OPNi ₂ (571.1)
<u>42g</u>	185°C	79.3%	1550	kein [M(760)] ⁺ , 660 ([M-CONEt ₂] ⁺), 632 ([M-HI] ⁺), 532 ([632-CONEt ₂] ⁺), 475 (Lig ⁺).		56.76 (56.72)	5.16 (4.86)	3.68 (3.68)	8.29 (8.14)	7.89 (7.62)	16.21 (16.67)	C ₃₆ H ₃₇ N ₂ OPNi ₂ (761.3)

7 Reaktionen von 7b mit Alkenen

7.1 mit 3-Methyl-1,2-butadien (Dimethylallen)

4.54 g (10.50 mmol) 7b werden bei RT in Et₂NH/Et₂O (1:1) suspendiert und mit 1.1 ml (11 mmol) 3-Methyl-1,2-butadien versetzt. Im Laufe eines Tages scheidet sich an den Gefäßwandungen ein orangegelbes Öl ab. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird mit 20 ml 2 N H₂SO₄ hydrolysiert und wie üblich aufgearbeitet (siehe Abschn. 3.2.1).

Erhalten: 1.51 g (9.37 mmol, 89 % d. Th.) 45a, hellgelbes Öl

2,3-Dimethylbutensäure-N,N-diethylamid, C₁₀H₁₉NO (169.3)

MS (70 eV): m/z 169 ([M]⁺, 35 %); 154 ([M-CH₃]⁺, 70); 97 ([M-NEt₂]⁺, 100);
69 ([M-CONEt₂]⁺, 90).

IR (kapillar): 1660 ν(C=C); 1635 cm⁻¹ ν(CO).

Das ¹H-NMR-Spektrum stimmt mit dem der Referenzverbindung³⁰⁾ überein.

7.2.1 mit 1,3-Butadien und CO/Et₂NH

2.67 g (6.18 mmol) 7b werden bei - 78 °C in THF/Et₂O (2:1) suspendiert und mit 2.2 ml (25.3 mmol) flüssigem 1,3-Butadien versetzt. Die Mischung wird in einen 100 ml-Stahlautoklaven überführt und das Argonpolster bei - 78 °C durch kurzes Anlegen eines Vakuums (20 x 10⁻³ bar) entfernt. Nach einem Druckausgleich mit CO steigert man die Temperatur langsam auf 40 °C. Nun wird CO mit einem Partialdruck von 1 bar zugegeben und nach der Druckabnahme so oft wiederholt, bis die Gasaufnahme beendet ist (1 Tag). Nach der üblichen hydrolytischen Aufarbeitung (siehe Abschn. 3.2.1, Vorsicht Ni(CO)₄ !) wird bei 50 °C und 10⁻⁵ bar destilliert, wobei ein hellgelbes Öl erhalten wird. Die Analyse erfolgt gaschromatographisch (Bed.: GC 3).

Erhalten: 0.41 (2.68 mmol, 43 % d. Th.) 47

2,4-Pentadiencarbonsäure-N,N-diethylamid C₉H₁₅NO (153.2)

Die Gaschromatogramme und Massenspektren von 47 und der Referenzverbindung aus Lit.²⁹⁾ stimmten überein.

7.2.2 mit 1,3-Butadien

3.49 g (8.1 mmol) 7b werden in 35 ml Toloul/Et₂NH (10:1) bei –78 °C suspendiert. Man gibt 10 ml (120 mmol) 1,3-Butadien hinzu, überführt die kalte Reaktionsmischung in einen 100 ml-Autoklaven und erwärmt auf 45 °C. Nach siebentägigem Rühren ist die Reaktion beendet, und die flüchtigen Bestandteile werden durch Anlegen eines Vakuums (20×10^{-3} bar) abgezogen. Nach üblicher hydrolytischer Aufarbeitung bleibt ein gelbes Öl zurück. Die Identifizierung erfolgt durch GC-Vergleich (Bed.: GC 2).

Erhalten: 0.23 g (1.48 mmol, 13 % d. Th.) 48

3-Pentensäure-N,N-diethylamid C₉H₁₇NO (155.2)

MS (70 eV): m/z 155 ([M]⁺, 10 %); 100 ([CONEt₂]⁺, 70); 72 ([C₄H₁₀N]⁺, 100); 55 ([M-CONEt₂]⁺, 20).

IR (kapillar): 3030 ν(=CH); 1640 ν(CO); 965 cm⁻¹ δ(C=C).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 K, 200 MHz): δ 5.60 (m, 1H, =CHCH₂); 5.53 (m, 1H, =CH, ³J = 15.3 Hz); 3.37 (q, 2H, NCH₂); 3.32 (q, 2H, NCH₂); 3.05 (d, 2H, CH₂); 1.70 (d, 3H, CH₃); 1.17 (t, 3H, CH₃); 1.11 ppm (t, 3H, CH₃).

Erhalten: 0.32 g (2.04 mmol, 18 % d. Th.) 49

4-Pentensäure-N,N-diethylamid C₉H₁₇NO (155.2)

MS (70 eV): m/z 155 ([M]⁺, 20 %), 140 ([M-CH₃]⁺, 20); 126 ([M-Et]⁺, 22); 100 ([CONEt₂]⁺, 45); 72 ([C₄H₁₀N]⁺, 40); 55 ([M-CONEt₂]⁺, 40).

IR (kapillar): 3080 ν(=CH₂); 1640 ν(CO); 1000, 910 cm⁻¹ δ(=CH₂).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 K, 200 MHz): δ 5.87 (m, 1H, =CHR); 5.05 (d, 1H, Z-HC=); 4.97 (d, 1H, E-HC=); 3.38 (q, 2H, NCH₂); 3.32 (q, 2H, NCH₂); 2.40 (d, 4H, CH₂); 1.17 (t, 3H, CH₃); 1.11 ppm (t, 3H, CH₃).

7.3 mit Styrol

Eine Suspension von 2.73 g (6.3 mmol) 7b in 40 ml Toluol wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 2.2 ml (20.9 mmol) Styrol und 2.3 ml (22 mmol) Et_2NH versetzt. Man erhöht die Temperatur auf $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nach einer Woche werden die flüchtigen Bestandteile durch Anlegen eines Vakuums entfernt und mit 20 ml 2 N H_2SO_4 hydrolysiert. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Abschn. 3.2.2.

Erhalten: 0.54 g (2.66 mmol, 42 % d. Th.) 16b, farbloses Öl
Zimtsäure-N,N-diethylamid, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}$ (203.3)

Der Nachweis erfolgte gaschromatographisch durch eine Referenzverbindung.

7.4 mit 2-Bicyclo[2.2.1]hepten (Norbornen)

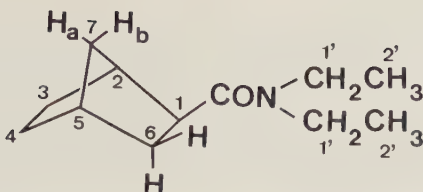
2.81 g (6.5 mmol) 7b werden in 30 ml Et_2NH suspendiert, mit 0.61 g (6.5 mmol) Norbornen versetzt und bei RT drei Tage gerührt. Dabei entsteht eine braune Lösung, von der die flüchtigen Bestandteile im Vakuum (20×10^{-3} bar) abgezogen werden. Man hydrolysiert das zurückbleibende gelbbraune Öl mit 2 N H_2SO_4 . Die Aufarbeitung erfolgt wie üblich (siehe Abschn. 3.2.1).

Erhalten: 0.66 g (3.4 mmol, 52 % d. Th.) 51
Bicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonsäure-N,N-diethylamid, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{NO}$ (195)

MS (70 eV): m/z 195 ($[\text{M}]^+$, 20 %); 166 ($[\text{M}-\text{Et}_2]^+$, 20); 128 ($[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_7]^+$, 95); 100 ($[\text{CONEt}_2]^+$, 60); 95 ($[\text{M}-\text{CONEt}_2]^+$, 100); 72 ($[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 35).

IR (kapillar): 1640 cm^{-1} $\nu(\text{CO})$.

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 K, 400 MHz): δ 3.35 (m, 4H, H-1'); 2.36 (m, 1H, H-1, $^3\text{J}(\text{exo-H-6}) = 5.3\text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{endo-H-6}) = 8.9\text{ Hz}$); 2.32 (s, 1H, H-2); 2.27 (s, 1H, H-5); 1.86 (t, 1H, exo-H-6 , $^2\text{J}(\text{endo-H-6}) = -11.8\text{ Hz}$); 1.66 (d, 1H, H-7b, $^2\text{J} = -9.5\text{ Hz}$); 1.54 (d, 2H, H-3, H-4); 1.43 (m, 1H, endo-H-6); 1.2 (m, 3H, H-3, H-4, H-7a); 1.18 (t, 3H, H-2'); 1.09 ppm (t, 3H, H-2').



Das hier dargestellte Enantiomere wurde zur Kennzeichnung willkürlich ausgewählt!

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 297 K, 75.5 MHz): δ 174.85 (s, 1C, CO); 44.02 (d, 1C, C-1, $J(\text{CH}) = 128$ Hz); 41.6 (t(verbr.), 1C, C-1'); 41.32 (d, 1C, C-2, $J(\text{CH}) = 144$ Hz); 40.0 (t(verbr.), 1C, C-1''); 36.67 (t, 1C, C-6, $J(\text{CH}) = 133$ Hz); 36.07 (d, 1C, C-5, $J(\text{CH}) = 142$ Hz); 35.37 (t, 1C, C-7, $J(\text{CH}) = 132$ Hz); 29.90 (t, 1C, C-3, $J(\text{CH}) = 131$ Hz); 28.91 (t, 1C, C-4, $J(\text{CH}) = 131$ Hz); 14.4 (verbr., 1C, C-2'); 13.1 ppm (verbr., 1C, C-2'').

Vgl. hierzu Lit.⁸⁰⁾

7.4.1 Ligandenaustausch an 10b mit TMED

5.99 g (11.39 mmol) 7b werden, wie in Abschn. 5.2.3 beschrieben, mit 1.4 ml (11.90 mmol) Norbornen umgesetzt. Das nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile erhaltene gelbbraune Öl wird in 50 ml THF aufgenommen, mit 2.6 ml (17.23 mmol) TMED versetzt und zwei Tage bei RT gerührt. Nach und nach scheidet sich ein hellgelber Feststoff ab, der filtriert wird. Beim Abkühlen der Mutterlauge wird weiterer gelber Feststoff erhalten. Erhalten: 4.11 g (mmol, 73 % d. Th.) 10c

Fp.: 135 °C (Zers.)

Elementaranalyse:

gef.: C, 42.30; H, 7.10; N, 8.65; Ni, 12.09; I, 26.41 % $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{ONiI}$ (496)

ber.: C, 43.58; H, 7.31; N, 8.47; Ni, 11.83; I, 25.58 %

IR (KBr): 1570 $\nu(\text{CO})$; 1460, 1120, 1020, 950, 805 cm^{-1} (TMED).

7.5 mit 3,3-Dimethyl-1-cyclopropan

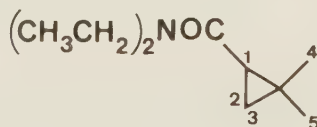
Zu einer Suspension von 4.39 g (5.86 mmol) 7b in 50 ml Et₂NH werden bei 0 °C 1.5 ml (16.5 mmol) 3,3-Dimethyl-1-cyclopropan gegeben. Im Laufe von zwei Tagen bei RT bildet sich an der Gefäßwand ein rotes Öl. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird, wie üblich, protonolytisch aufgearbeitet.

Erhalten: 0.73 g (4.34 mmol, 74 % d. Th.) 52, hellgelbes Öl

2,2-Dimethylcyclopropan-carbonsäure-N,N-diethylamid, C₁₀H₁₉NO (169.3)

MS (70 eV): m/z 169 ([M]⁺, 45 %); 154 ([M-CH₃]⁺, 35); 140 ([M-Et]⁺, 25); 100 ([CONEt₂]⁺, 55); 97 ([NEt₂]⁺, 98) 72 ([C₄H₁₀N]⁺, 100); 69 ([M-CONEt₂]⁺, 35).

IR (kapillar): 3080 ν(CH); 1635 ν(CO); 1380, 1360 cm⁻¹ δ(C(CH₃)).



¹H-NMR (CDCl₃, 300 K, 200 MHz): δ 3.15–3.47 (m, 4H, NCH₂); 1.47 (q, 1H, H-1, ³J(H-2) = 5.5 Hz, ³J(H-3) = 7.9 Hz); 1.17 (t, 3H, CH₃); 1.16 (s, 3H, H-4); 1.15 (q, 1H, H-2, ²J(H-3) = -4.2 Hz); 1.07 (t, 3H, CH₃); 1.01 (s, 3H, H-5); 0.63 ppm (q, 1H, H-3).

7.6 mit Methylencyclopropan

Eine Suspension von 4.52 g (10.46 mmol) in 50 ml Et₂NH wird bei 0 °C mit Methylencyclopropan versetzt und bei RT sieben Tage lang gerührt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile und üblicher hydrolytischer Aufarbeitung wird die organische Phase mit 10 %iger Thiosulfat-Lösung gewaschen, um I₂ zu entfernen. Nach Abdestillieren des Lösungsmittelgemisches bleibt ein rotbraunes Öl zurück, das mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie in seine Komponenten aufgetrennt wird.

GC-Bed.: Gerät, GERSTEL AMPG-60/1; Säulenlänge, 8m, Ø 14 mm; Säulentyp, Volaspher A4 60–80 mesh; Belegung, 20 % CW 20M; Säulentemp., 140 °C; Trägergas, 0.75 l/min N₂.

1. Fraktion, erhalten: 0.26 g (1.67 mmol, 16 % d. Th.) 55

2-Methylen-butensäure-N,N-diethylamid, $C_9H_{19}NO$ (155.2)

MS (70 eV): m/z 155 ($[M]^+$, 20 %); 140 ($[M-CH_3]^+$, 100); 83 ($[M-NEt_2]^+$, 65); 55 ($[M-CONEt_2]^+$, 70).

IR (kapillar): 3090 $\nu(H_2C=)$; 1640 $\nu(C=C)$; 1620 $\nu(CO)$; 900 cm^{-1} $\delta(C=C<)$.

1H -NMR ($CDCl_3$, 303 K, 80 MHz): δ 5.08 (q, 1H, E-HC=); 5.00 (q, 1H, Z-HC=); 3.39 (q, 4H, NCH_2); 2.32 (m, 2H, H-Allyl, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz); 1.17 (t, 3H, CH_3); 1.14 (t, 3H, CH_3); 1.08 ppm (t, 3H, CH_3).

2. Fraktion, erhalten: 0.11 g (0.7 mmol, 6.5 % d. Th.) 40b

(Z)-2-Methyl-2-butensäure-N,N-diethylamid, $C_9H_{17}NO$ (155.2)

MS (70 eV): m/z 155 ($[M]^+$, 30 %); 140 ($[M-CH_3]^+$, 100); 83 ($[M-NEt_2]^+$, 95); 55 ($[M-CONEt_2]^+$, 100).

IR (kapillar): 1660 $\nu(C=C)$; 1620 cm^{-1} $\nu(CO)$.

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 K, 200 MHz): δ 5.41 (q, 1H, =CH, $^3J = 6.9$ Hz, $^2J = -1.6$ Hz); 3.48 (q, 2H, NCH_2); 3.35 (q, 2H, NCH_2); 1.87 (m, 3H, =CCH $_3$, $^5J = 1.6$ Hz); 1.60 (m, 3H, =CHCH $_3$); 1.17 (t, 3H, CH_3); 1.14 ppm (t, 3H, CH_3).

3. Fraktion, erhalten: 0.52 g (3.35 mmol, 32 % d. Th.) 40a

(E)-2-Methyl-2-butensäure-N,N-diethylamid, $C_9H_{17}NO$ (155.2)

Mit Referenzverbindung identisch (siehe Abschn. 5.1.2.1).

4. Fraktion, erhalten: 50 mg (0.31 mmol, 3 % d. Th.) 57

1,3-Butadien-2-carbonsäure-N,N-diethylamid, $C_9H_{15}NO$ (153.2)

MS (70 eV): m/z 153 ($[M]^+$, 30 %); 138 ($[M-CH_3]^+$, 65); 124 ($[M-Et]^+$, 30); 100 ($[CONEt_2]^+$, 10); 81 ($[M-NEt_2]^+$, 65); 72 ($[C_4H_{10}N]^+$, 25); 53 ($[M-CONEt_2]^+$, 100).

IR (kapillar): 1640 $\nu(C=C)$; 1620 $\nu(CO)$; 985, 910 cm^{-1} $\delta(C=C<)$.

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 K, 200 MHz): δ 6.37 (q, 1H, =CH); 5.22 (m, 4H, $H_2C=$); 3.48 (q, 2H, NCH_2); 3.27 (q, 2H, NCH_2); 1.20 (t, 3H, CH_3); 1.12 ppm (t, 3H, CH_3).

8 Umsetzung des Alkenylnickel-Komplexes 32a

8.1 mit $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$

Eine Lösung von 2.24 g (4.45 mmol) 32a in 50 ml THF wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ portionsweise mit 1.3 g (2.25 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ versetzt. Nach ca. 5 Minuten verfärbt sich die braune Reaktionsmischung tiefrot. Die Temperatur läßt man langsam auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ ansteigen und den Ansatz noch einen Tag lang rühren. Die Hydrolyse erfolgt mit 15 ml 2 N H_2SO_4 . Nach Extraktion der wäßrigen Phase mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ (2:1) wird über MgSO_4 getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittelgemisches bleibt ein gelbes Öl zurück, das aus Pentan kristallisiert wird.

Erhalten: 0.57 g (1.41 mmol, 32 % d. Th.) 60, gelbe Kristalle

Iodphenylzimsäure-N,N-diethylamid, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{INO}$ (405.1)

Fp.: $96\text{ }^\circ\text{C}$

Elementaranalyse: gef.: C, 56.25; H, 5.15; N, 3.40; I, 31.18 % $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NOI}$ (405.2)

ber.: C, 56.31; H, 4.97; N, 3.46; I, 31.31 %

MS (70 eV): m/z 405 ($[\text{M}]^+$, 1 %); 278 ($[\text{M}-\text{I}]^+$, 40); 178 ($[\text{PhCCPh}]^+$, 45); 100 ($[\text{CONEt}_2]$, 100); 72 ($[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 23).

IR (KBr): 3070, 3050 $\nu(\text{HC}_{\text{phenyl}})$; 1620 $\nu(\text{CO})$; 740 $\delta(\text{HC}_{\text{phenyl}})$; 695 $\text{cm}^{-1}\delta(\text{CC}_{\text{phenyl}})$.

Raman (kapillar): $1602\text{ cm}^{-1}\nu(\text{C}=\text{C})$.

8.2 Herstellung von 32b aus 32a

8.68 g (14.23 mmol) 32a in 80 ml THF werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit 6.3 ml (43.2 mmol) PEt_3 versetzt. Unter Rühren läßt man die Temperatur langsam auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ ansteigen. Dabei färbt sich der Ansatz allmählich dunkler. Nach einem Tag wird das Lösungsmittel abdestilliert, der braune Rückstand in 30 ml Pentan aufgenommen und die Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Dabei scheidet sich ein rostroter Feststoff ab, der abfiltriert und im ÖV getrocknet wird.

Erhalten: 6.22 g (8.88 mmol, 62 % d. Th.) 32b

Fp.: 93 °C (Zers.)

Elementaranalyse:

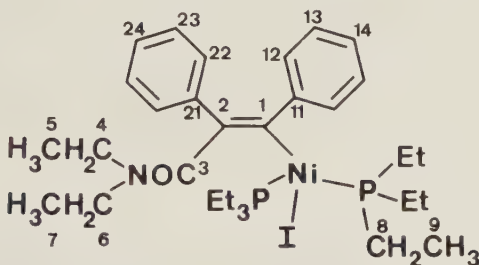
gef.: C, 52.34; H, 7.60; N, 2.04; Ni, 8.16; I, 17.56; P, 8.74 % $C_{31}H_{50}NNiOP_2$ (700.3)

ber.: C, 53.17; H, 7.20; N, 2.00; Ni, 8.38; I, 18.12; P, 8.85 %

IR (KBr): 1625 $\nu(\text{CO})$; 1465, 1420, 1030, 765 (PEt_3); 750 $\delta(\text{HC}_{\text{phenyl}})$; 700 cm^{-1} ($\text{CC}_{\text{phenyl}}$).

^{31}P -NMR ($d^*\text{THF}$, 300 K, 32 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -entk.): δ 3.0 ppm.

^1H -NMR ($d^*\text{THF}$, 300 K, 200 MHz): δ 6.80–7.30 (m, 10H, H-Phenyl); 3.32 (verbr., 4H, NCH_2); 1.89 (verbr., 12H, PCH_2); 1.08 ppm (t, 24 H, CH_3).



^{13}C -NMR ($d^*\text{THF}$, 253 K, 75.5 MHz): δ 180.09 (s, 1C, C-1); 171.91 (s, 1C, C-3, $J(\text{CP}) + J(\text{CP}') = 5.0$ Hz); 144.58 (s, 1C, C-21, $J(\text{CP}) + J(\text{CP}') = 2.8$ Hz); 142.03 (s, 1C, C-11, $J(\text{CP}) + J(\text{CP}') = 6.2$ Hz); 136.79 (s, 1C, C-2, $J(\text{CP}) + J(\text{CP}') = 11.3$ Hz); 130.69 (d(t), 2C, C-22, $J(\text{CH}) = 156$ Hz); 130.26 (d(t), 2C, C-12, $J(\text{CH}) = 156$ Hz); 129.04 (d(d), 2C, C-23, $J(\text{CH}) = 158$ Hz); 127.54 (d(d), 2C, C-13, $J(\text{CH}) = 158$ Hz); 126.39 (d(t), 1C, C-24, $J(\text{CH}) = 160$ Hz); 126.33 (d(t), 1C, C-14, $J(\text{CH}) = 160$ Hz); 44.85 (t, 1C, C-4, $J(\text{CH}) = 136$ Hz); 41.18 (t, 1C, C-6, $J(\text{CH}) = 136$ Hz); 17.13 (t, 3C, C-8, $J(\text{CH}) = 129$ Hz, $J(\text{CP}) + J(\text{CP}') = 25.2$ Hz); 13.75 (q, 1C, C-5, $J(\text{CH}) = 127$ Hz); 12.40 (q, 1C, C-7, $J(\text{CH}) = 127$ Hz); 8.89 ppm (q, 3C, C-9, $J(\text{CH}) = 127$ Hz).

C-8 und C-9 bilden ein $\text{AA}'\text{X}$ -System $\Rightarrow J(\text{CP}) + J(\text{CP}')$, die übrigen Kohlenstoffatome ein A_2X -System $\Rightarrow J(\text{CP}) = J(\text{CP}')$.

8.3 Umsetzung von 32b mit Diphenylethin

2.28 g (3.26 mmol) 32b werden in 30 ml THF gelöst und bei RT mit 1.10 g (6.18 mmol) Diphenylethin versetzt. Nach fünftägigem Rühren und Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum (20×10^{-3} bar) erfolgt eine Hydrolyse mit 25 ml 2 N H_2SO_4 . Dabei bildet sich ein schwarzer Feststoff, der nach dem Abfiltrieren im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Erhalten: 0.66 g (5.21 mmol, 53 % d. Th.) 66, tiefroter Feststoff

Tetracyclon, $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}$ (384.5)

Fp.: 217 °C

IR-Spektren und Schmelzpunkte von 66 und der Referenzverbindung⁸¹⁾ stimmen überein.

9 Herstellung und Reaktionen des η^3 -(2-Carbamoyl)allyl-nickeliodids (43)

9.1 Herstellung des Ausgangskomplexes 43

1.87 g (4.33 mmol) 7b werden bei Raumtemperatur in einem Lösungsmittelgemisch von $\text{Et}_2\text{NH}/\text{Et}_2\text{O}$ (1:1) suspendiert. Es folgt nach kurzem Evakuieren des Gefäßes das Einleiten von 104 ml (4.33 mmol) 1,2-Propadien. Nach etwa zwei Stunden hellt sich die Lösung auf, und ein leuchtend gelber Feststoff fällt aus. Dieser wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Anschließend kristallisiert man mehrmals aus $\text{THF}/\text{Et}_2\text{O}/\text{Et}_2\text{NH}$ (30:10:1) um. Der erhaltene Feststoff sollte bei -18 °C aufbewahrt werden, da er sich bei Raumtemperatur langsam unter Abgabe von Et_2NH zersetzt.

Erhalten: 1.94 g (4.10 mmol, 94.7 % d. Th.) 43

Fp., IR- und Massenspektrum entsprechen den analytischen Daten in der Lit.³¹⁾

9.2 Disproportionierung von 43 unter Einwirkung von NH_3

In eine Suspension von 8.9 g (22 mmol) 43 in 50 ml Et_2O werden bei -78°C im Laufe von zwei Stunden gasförmiger Ammoniak eingeleitet. In der Kälte fallen nach und nach 4.04 g (9.80 mmol) graublaues $(\text{NH}_3)_6\text{NiI}_2$ aus, das bei -78°C abfiltriert wird. Man befreit das gelbe Filtrat bei 10^{-6} bar vom Lösungsmittel, wobei eine Nickelabscheidung zu beobachten ist. Zurück bleibt ein gelbes Öl, das im Vakuum destilliert wird.

1. Fraktion ($20\text{--}30^\circ\text{C}$), erhalten: 0.33 g (2.36 mmol) 68

Methacrylsäure–N,N-diethylamid, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$, (141.2)

2. Fraktion ($50\text{--}52^\circ\text{C}$), erhalten: 0.48 g (2.27 mmol) 69

N,N-Diethyl-3-aminomethacrylsäure–N'N'-diethylamid, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$, (213.3)

3. Fraktion ($>160^\circ\text{C}$), erhalten: 0.97 g (3.48 mmol = 35.5 % d. Th.) 70

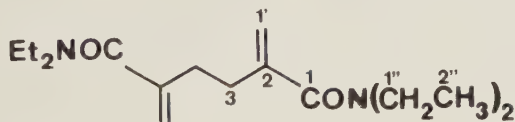
2,5-Bis-(methylen)-hexandicarbonsäure–N,N,N',N'-tetraethylamid

Elementaranalyse: gef.: C, 60.50; H, 9.98; N, 9.93 % $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (280.4).

ber.: C, 60.53; H, 10.06; N, 9.99 %

MS (70 eV): m/z 280 ($[\text{M}]^+$, 1%); 208 ($[\text{M}-\text{Et}_2\text{N}]^+$, 20); 180 ($[\text{M}-\text{CONEt}_2]^+$, 25); 140 ($[\text{M}/2]^+$, 100); 126 ($[\text{M}/2-\text{CH}_2]^+$, 35); 100 ($[\text{CONEt}_2]^+$, 20); 72 ($[\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}]^+$, 100).

IR (kapillar): 3080 $\nu(\text{CH})$; 1640 $\nu(\text{C}=\text{C})$; 1635 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 297 K, 200 MHz): δ 5.17 (s, 2H, H-1'); 5.07 (s, 2H, H-1'); 3.40 (q, 8H, H-1''); 2.48 (s, 4H, H-3); 1.19 ppm (t, 12H, H-2').

9.3 Herstellung von 71

Nach Lösen von 3.84 g (9.62 mmol) 71 in 60 ml THF/Et₂O (2:1) werden bei Raumtemperatur 250 ml (10.18 mmol) 1,2-Propadien eingeleitet und einen Tag lang gerührt. Aus der Lösung kristallisiert nach mehreren Tagen bei -18 °C im Eisschrank ein brauner Feststoff aus, der abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird.

Erhalten: 1.75 g (4.00 mmol, 41.4% d. Th.) 71, brauner Feststoff

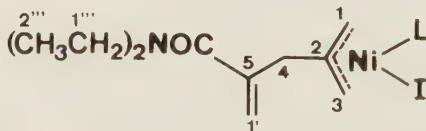
Fp.: 93–95 °C (Zers.)

Elementaranalyse:

gef.: C, 39.70; H, 6.62; N, 6.10; Ni, 12.85; I, 27.94 % C₁₅H₂₉N₂NiI (439.0)

ber.: C, 41.04; H, 6.66; N, 6.38; Ni, 13.37; I, 28.91 %

IR (KBr): 3210 ν(NH); 1630 ν(C=C); 1605 ν(C=O); 915 cm⁻¹ δ(C=C).



¹H-NMR (d²Toluol, 243 K, 400 MHz): δ 4.87 (s, 1H, H-1'); 4.79 (s, 1H, H-1'); 3.59 (d, 1H, H-4, ²J = -14.0 Hz); 3.28 (m, 1H, H-1''', ²J = -13.6 Hz); 3.09 (d, 1H, H-4,); 3.01 (m, 1H, H-1''', ²J = -14.5 Hz); 3.00 (s, 1H, H_a-1); 2.96 (m, 1H, H-1''); 2.86 (s, 1H, H_a-3); 2.76 (m, 1H, H-1'', ³J(H-2''')=7.2 Hz); 2.56 (s, verbr., 1H); 2.35 (m, verbr., 2H); 1.93 (m, 2H, verbr.); 1.63 (s, 2H, H_s-1, H_s-2); 1.35 (t, 3H, H-2''); 1.33 (t, 3H, H-2''); 0.97 (t, 3H, H-2''', ³J(H-1''')=7.0 Hz); 0.66 ppm (t, 3H, H-2''').

9.3.1 Protonolyse von 71

1.65 g (3.80 mmol) 71 werden mit 15 ml 2N H₂SO₄ unter Ar hydrolysiert. Man schüttelt mit Ether/Chloroform (2:1) aus, vereinigt die organischen Phasen, wäscht mit 10 %iger NaHCO₃-Lösung und trocknet über MgSO₄. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Destillation des Rückstandes im Vakuum erhält man ein gelbes Öl (Kp.: 59–61 °C/~1 x 10⁻³ bar).

Erhalten: 0.52 g (2.9 mmol, 76.3 % d. Th.) 72

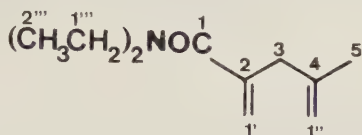
4-Methyl-2-methylen-4-pentensäure-N,N-diethylamid

Elementaranalyse: gef.: C, 72.58; H, 10.27; N, 7.69 % $C_{11}H_{19}NO$ (181.3)

ber.: C, 72.88; H, 10.56; N, 7.73 %

MS (70 eV): m/z 181 ($[M]^+$, 30%); 166 ($[M-CH_3]^+$, 20); 140 ($[M-C_2H_5N]^+$, 25); 100 ($[CONEt_2]^+$, 25); 81 ($[M-CONEt_2]^+$, 100); 72 ($[Et_2N]^+$, 80).

IR (kapillar): 3080 $\nu(CH)$, 1640 $\nu(C=C)$, 1620 $\nu(C=O)$, 890 cm^{-1} $\delta(H_2C=C)$.



1H -NMR ($CDCl_3$, 297 K, 200 MHz): δ 5.15 (m, 1H, H-1'); 5.10 (m, 1H, H-1'); 4.85 (m, 1H, H-1''); 4.79 (m, 1H, H-1''); 3.39 (q, 4H, H-1'''); 3.00 (s, 2H, H-3); 1.76 (s, 3H, H-5); 1.15 ppm (t, 6H, H-2''').

9.3.2 Aminolyse von 71 unter CO-Atmosphäre

3.01 g (5.90 mmol) 71 werden in einem Lösungsmittelgemisch aus THF/ Et_2O (2:1) gelöst. Nach Zugabe von 2.8 ml Et_2NH nimmt der Ansatz innerhalb von 6 Stunden 570 ml (23.69 mmol) CO auf. Dabei verfärbt sich die Lösung von dunkelrot nach hellgelb, und 1.25 g Et_2NH_2I fallen aus. Die flüchtigen Bestandteile {Vorsicht $Ni(CO)_4$!} lassen sich durch Anlegen eines Vakuums (25×10^{-3} bar) entfernen. Nach der Hydrolyse mit 2N H_2SO_4 wird mit festem $NaHCO_3$ ein pH-Wert von 8 eingestellt und mit $Et_2O/CHCl_3$ (2:1) ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels destilliert man im Vakuum.

Erhalten: 1.10 g gelbes Öl (4.37 mmol, 73.6 % d. Th.) 73

Kp.: 72–73 °C/~ 1×10^{-3} bar

Die Gaschromatogramme, Massen- und 1H -NMR-Spektren sind identisch mit denen der Vergleichssubstanz³⁰⁾.

9.3 von 71 mit 1,2-Propadien

In einen 100 ml-Stahlautoklaven werden zu einer Lösung von 2.18 g (4.98 mmol) 71 in 25 ml THF/Et₂NH (24:1) 360 ml (14.92 mmol) 1,2-Propadien gegeben. Dann wird auf 60 °C erwärmt und drei Tage gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Abschn. 3.2.1 beschrieben. Man erhält 1.23 g ein gelbes Öl, das durch eine GC/MS-Kopplung analysiert wird (Bed.: GC 3).

Erhalten: 0.35 g (1.56 mmol, 31 % d. Th.) 74

MS (70 eV): m/z 221 ([M]⁺, 45 %); 206 ([M-CH₃]⁺, 40); 149 ([M-Et₂N]⁺, 20); 121 ([M-CONEt₂]⁺, 60); 100 ([CONEt₂]⁺, 68); 72 ([Et₂N]⁺, 100).

9.4 Umsetzung von 43 mit 2-Bicyclo[2.2.1]hepten

Nach Lösen von 5.12 g (10.9 mmol) 71 in 70 ml THF werden 2 ml Et₂NH und 6.4 ml (54.38 mmol) 2-Bicyclo[2.2.1]hepten zupipettiert (Reaktionsbedingungen: bei 45 °C 2 Tage gerührt). Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Hydrolyse des verbleibenden Rückstands mit 2N NaOH extrahiert man die wäßrige Phase zweimal mit Et₂O und einmal mit CHCl₃. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO₄ wird nach Entfernen des Et₂O/CHCl₃-Gemisches der ölige Rückstand im Hochvakuum (< 10⁻⁵ bar) bei 160 °C destilliert. Es folgt eine säulenchromatographische Trennung (Laufmittel: Et₂O/Hexan [1:1]).

1. Fraktion, erhalten: 1.64 g (6.98 mmol, 64 % d. Th.) 77, hellgelbes Öl
cis/trans-Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-4-carbonsäure-N,N-diethylamid, cis/trans-Verhältnis: 1:3

gaschromatographische Trennung des cis/trans-Gemisches 77:

Gerät, GERSTEL AMPG-60/I; Säulentyp, Volaspher A4, 60–80 mesh; Belegung, 20 % CW 20M,

Länge, 8 m; ø 14 mm; Säulentemperatur, 220 °C; Trägergas, 0.75 l/min N₂.

Elementaranalyse: gef.: C, 76.48; H, 10.56; N, 5.93 % C₁₅H₂₅NO (235.4)

ber.: C, 76.55; H, 10.71; N, 5.95 %

MS (70 eV): m/z 235 ([M]⁺, 20%); 135 ([M-CONEt₂]⁺, 20); 128 ([CH₃CH₂C(O)NEt₂]⁺, 100); 100 ([CONEt₂]⁺, 40); 72 ([Et₂N]⁺, 30); 67 ([C₅H₇]⁺, 60).

IR (kapillar): 1640 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$.

^1H -NMR von *cis*-77 (CDCl_3 , 300 K, 200 MHz): δ 3.34 (q, 4H, H-1'); 2.99 (m, 1H, H-4); 1.94–2.20 (m, verbr., 4H); 1.93 (s, 2H, H-1, H-7); 1.00–1.45 (m, verbr., 7H) 1.17 (t, 3H, H-2'); 1.08 (t, 3H, H-2'); 0.94 ppm (d, 1H, H-10).

^{13}C -NMR von *cis*-77 (CDCl_3 , 300 K, 75 MHz): δ 175.70 (s, 1C, CO); 48.31 (d, 2C, C-2, C-6, $J(\text{CH}) = 138\text{ Hz}$); 42.54 (d, 1C, C-4, $J(\text{CH}) = 130\text{ Hz}$); 41.78 (t, 1C, C-1', $J(\text{CH}) = 136\text{ Hz}$); 41.23 (d, 2C, C-1, C-7, $J(\text{CH}) = 140\text{ Hz}$); 39.83 (t, 1C, C-1', $J(\text{CH}) = 138\text{ Hz}$); 36.72 (t, 2C, C-3, C-5, $J(\text{CH}) = 129\text{ Hz}$); 32.58 (t, 1C, C-10, $J(\text{CH}) = 132\text{ Hz}$); 28.55 (t, 2C, C-8, C-9, $J(\text{CH}) = 131\text{ Hz}$, C-9); 14.53 (q, 1C, C-2', $J(\text{CH}) = 126\text{ Hz}$); 13.06 ppm (q, 1C, C-2', $J(\text{CH}) = 126\text{ Hz}$).

^1H -NMR von *trans*-77 (CDCl_3 , 300 K, 200 MHz): δ 3.37 (q, 2H, H-1'); 3.33 (q, 2H, H-1'); 2.55 (m, 1H, H-4); 2.00 (m, 2H, H-1, H-7); 1.75–1.99 (m, verbr., 4H); 1.25–1.60 (m, verbr., 5H); 1.17 (t, 3H, H-2'); 1.10 (t, 3H, H-2'); 1.00–1.23 (m, verbr., 2H); 0.94 ppm (d, 1H, H-10).

^{13}C -NMR von *trans*-77 (CDCl_3 , 297 K, 75 MHz): δ 174.12 (s, 1C, CO); 47.83 (d, 2C, C-2, C-6, $J(\text{CH}) = 136\text{ Hz}$); 42.35 (d, 1C, C-4, $J(\text{CH}) = 128\text{ Hz}$); 41.73 (t(q), 1C, C-1', $J(\text{CH}) = 135\text{ Hz}$); 40.42 (d, 2C, C-1, C-7, $J(\text{CH}) = 141\text{ Hz}$); 40.21 (t(q), 1C, C-1', $J(\text{CH}) = 138\text{ Hz}$); 36.55 (t, 2C, C-3, C-5, $J(\text{CH}) = 130\text{ Hz}$); 32.05 (t, 1C, C-10, $J(\text{CH}) = 132\text{ Hz}$); 28.55 (t, 2C, C-8, C-9, $J(\text{CH}) = 130\text{ Hz}$); 14.99 (q, 1C, C-2', $J(\text{CH}) = 126\text{ Hz}$); 13.18 ppm (q, 1C, C-2', $J(\text{CH}) = 126\text{ Hz}$).

Siehe zum Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten⁸²⁾.



(*cis*/*trans*)

2. Fraktion, erhalten: 0.61 g (2.62 mmol = 24.3% d. Th.) 78, hellgelbes Öl
Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en-4-carbonsäure-N,N-diethylamid

Elementaranalyse: gef.: C, 76.67; H, 9.49; N, 5.94 % C₁₅H₂₃NO (233.4)
ber.: C, 77.21; H, 9.93; N, 6.00 %

MS (70 eV): m/z 233 ([M]⁺, 55%); 161 ([M-Et₂N]⁺, 100); 139 ([M-Nor]⁺, 80); 133 ([M-CONEt₂]⁺, 10); 100 ([CONEt₂]⁺, 50); 93 ([C₇H₉]⁺, 80); 72 ([Et₂N]⁺, 30); 67 ([C₅H₇]⁺, 30).

IR-Spektrum (kapillar): 3040 ν(HC=), 1650 ν(C=C), 1615 ν(CO), 810 cm⁻¹ δ(HC=C).

¹H-NMR (CDCl₃, 300 K, 200 MHz): δ 5.56 (q, 1H, H-3, ³J(H-2) = 2.3 Hz, ⁴J(H-5) = 2.2 Hz); 3.38 (q, 4H, H-1'); 2.89 (m, 1H, H-5, ²J(H-5) = -17.7 Hz, ⁴J(H-3) = 2.1 Hz); 2.69 (m, 1H, H-2, ³J(H-1) = 0.8 Hz, ⁴J(H-5) = 1.3 Hz, ⁴J(H-5) = 3.8 Hz); 2.19 (m, 1H, H-5); 2.11-2.25 (m, verbr., 1H); 2.08 (s, 1H, H-1); 2.00 (s, 1H, H-7); 1.30-1.61 (m, verbr., 3H); 1.15 (t, 6H, H-2'); 1.00-1.30 ppm (m, verbr., 3H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 297 K, 75 MHz): δ 169.39 (s, 1C, CO); 140.44 (s, 1C, C-4); 131.92 (d, 1C, C-3); 56.67 (d, 1C, C-2, J(CH) = 136 Hz); 44.10 (d, 1C, C-6, J(CH) = 136 Hz); 43.23 (d, 1C, C-7, J(CH) = 140 Hz); 41.79 (t, 1C, C-5, J(CH) = 130 Hz); 42.4 (verbr., 1C, C-1'); 40.69 (d, 1C, C-1, J(CH) = 140 Hz); 39.5 (verbr., 1C, C-1'); 32.40 (t, 1C, C-10, J(CH) = 133 Hz); 29.06 (t, 1C, C-8, J(CH) = 132 Hz); 28.68 (t, 1C, C-9, J(CH) = 130 Hz); 13.9 ppm (verbr., 2C, C-2').

Die entsprechenden Stammverbindungen wurden schon auf anderem Weg synthetisiert⁸³⁾.

9.5 mit 3.3-Dimethyl-1-cyclopropen

Eine Mischung aus 4.28 g (9.08 mmol) 43, 2 ml Et₂NH und 2,5 ml (27.57 mmol) 3.3-Dimethyl-1-cyclopropen in 60 ml THF wird bei 0 °C in einen 200 ml-Stahlautoklaven überführt. Dann wird auf 45 °C erwärmt (Reaktionszeit 2 Tage). Die flüchtigen Bestandteile lassen sich durch Anlegen eines Vakuums entfernen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in Abschn. 3.2.1. Die Reinigung des Produktes erfolgt mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie.

GC–Bed.: Gerät, GERSTEL AMPG–60/1; Säulentyp, Volaspher A4, 60–80 mesh; Belegung, 20 % CW 20M; Länge, 6 m; ø 14 mm; Säulentemperatur, 210 °C; Trägergas, 0.75 l/min N₂.

Erhalten: 1.02 g (3.66 mmol = 40.3 % d. Th.) 81, oranges Öl

2,5,9–Tetramethyl–(E)–2,(E)–6,8–decatriencarbonsäure–N,N–diethylamid

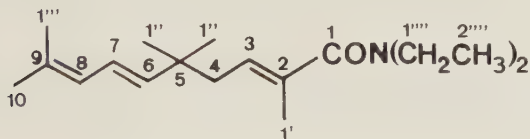
Elementaranalyse: gef.: C, 76.84; H, 10.93; N, 4.73 % C₁₈H₃₁NO (277.5)

ber.: C, 77.92; H, 11.26; N, 5.05 %

IR (kapillar): 3040 ν(HC=C); 1625 ν(C=O); 1380, 1365 δ(CH₃); 990, 965 cm^{–1} δ(HC=C).

Raman (Glaskapillare): 1660 cm^{–1} ν(C=C).

MS (70 eV): m/z 277 ([M]⁺, 5%); 155 ([C₉H₁₇NO]⁺, 25); 140 ([C₈H₁₄NO]⁺, 15); 123 ([C₉H₁₅]⁺, 100).



¹H–NMR (CDCl₃, 300 K, 200 MHz): δ 6.14 (q, 1H, H–7); 5.78 (d, 1H, H–8); 5.53 (s, 1H, H–6); 5.49 (m, 1H, H–3); 3.35 (q, 4H, H–1'''); 2.11 (d, 2H, H–4); 1.82 (d, 3H, H–1'); 1.76 (d, 3H, H–10); 1.74 (d, 3H, H–1''); 1.12 (t, 6H, H–2'''); 1.06 ppm (s, 6H, H–1'').

¹³C–NMR (CDCl₃, 311 K, 75 MHz): δ 173.53 (s, CO); 140.95 (d, 1C, C–6, J(CH) = 148 Hz); 133.54 (s, 1C, C–9); 133.27 (s, 1C, C–2); 126.36 (d, 1C, C–7, J(CH) = 152 Hz); 125.32 (d, 1C, C–3, J(CH) = 150 Hz); 123.04 (d, 1C, C–8, J(CH) = 147 Hz); 40.93 (t, 1C, C–4, J(CH) = 127 Hz); 40.8 (verbr., 2C, C–1'''); 37.07 (s, 1C, C–5); 27.45 (q, 2C, C–1'', J(CH) = 125 Hz); 25.90 (q, 1C, C–10, J(CH) = 125 Hz); 18.28 (q, 1C, C–1''', J(CH) = 126 Hz); 14.72 (q(d), 1C, C–1', J(CH) = 128 Hz); 13.6 ppm (verbr., 2C, C–2''', J(CH) = 128 Hz).

10 Ligandenaustausch an 43 mit PEt_3

Zu einer Lösung von 1.73 g (3.67 mmol) 43 in 30 ml THF gibt man bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 0.63 ml PEt_3 . Dabei erfolgt eine Farbveränderung von hellrot nach braun. Nach Temperaturerhöhung auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ und eintägigem Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen, der ölige Rückstand in Pentan aufgenommen. Mit wenig Ether wird unter leichtem Erwärmen digeriert und vom Ungelösten dekantiert. Nach Abkühlen der roten Lösung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert ein rostroter Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Erhalten: 1.15 g (2.59 mmol = 70.6 % d. Th.) 82, rostroter Feststoff

Fp.: $52\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

kryoskopische Molekulargewichtbest. (Benzol): 443 u

Elementaranalyse:

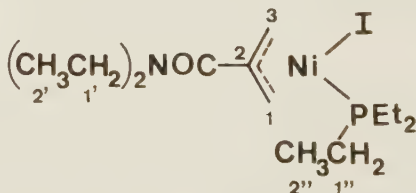
gef.: C, 37.72; H, 6.78; N, 3.21; P, 6.87; Ni, 13.22; I, 28.58%. $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NOPNiI}$ (443.98)

ber.: C, 37.87; H, 6.58; N, 3.15; P, 6.98; Ni, 13.22; I, 28.58%.

MS (70 eV): m/z 443 ($[\text{M}]^+$, 12%); 316 ($[\text{M}-\text{I}]^+$, 15); 287 ($[\text{316}-\text{Et}]^+$, 20); 258 ($[\text{M}-\text{NiI}]$, 100); 140 ($[\text{C}_3\text{H}_4\text{CONEt}_2]^+$, 13).

IR (KBr): 1630 cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{O})$.

^{31}P -NMR (d^6 Toluol, 300 K, 32 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ entk.): δ 16,2 ppm.



^1H -NMR (d^6 Toluol, 243 K, 400 MHz): δ 3.91 (m, 1H, H_a-3 , $^2\text{J}(\text{H}_s-3) = 2.1\text{ Hz}$, $\text{J}(\text{PH}) = 3.2\text{ Hz}$); 3.24 (q, 1H, $\text{H}-1'$); 3.21 (q, 1H, $\text{H}-1'$); 3.06 (q, 1H, $\text{H}-1'$); 2.96 (m, 2H, H_a-1 , $^4\text{J}(\text{H}_a-3) = 3.1\text{ Hz}$, $\text{J}(\text{PH}) = 1.5\text{ Hz}$, $\text{H}-1'$); 2.51 (dd, 1H, H_s-3 , $\text{J}(\text{PH}) = 5.5\text{ Hz}$); 1.69 (s, 1H, H_s-1 , $\text{J}(\text{PH}) = 0\text{ Hz}$); 1.52–1.58 (m, 6H, $\text{H}-1''$, $^2\text{J}(\text{PH}) = 8.6\text{ Hz}$); 0.94 (t, 9H, $\text{H}-2''$, $^3\text{J}(\text{PH}) = 15.9\text{ Hz}$); 0.92 (t, 3H, $\text{H}-2'$); 0.78 ppm (t, 3H, $\text{H}-2'$).

^{13}C -NMR (d_6 -THF, 253 K, 75 MHz): δ 168.5 (s, 1C, CO); 117.1 (s, 1C, C-2); 63.5 (t, 1C, C-3, $J(\text{CH}) = 162$ Hz); 53.7 (t, 1C, C-1, $J(\text{CH}) = 159$ Hz, $J(\text{CP}) = 21.4$ Hz); 43.1 (t, 1C, C-1', $J(\text{CH}) = 137$ Hz); 39.7 (t, 1C, C-1'', $J(\text{CH}) = 138$ Hz); 17.1 (t, 3C, C-1''', $J(\text{CH}) = 129$ Hz, $J(\text{CP}) = 26.5$ Hz); 14.5 (q, 1C, C-2', $J(\text{CH}) = 126$ Hz); 12.9 (q, 1C, C-2'', $J(\text{CH}) = 126$ Hz); 8.4 ppm (q, 3C, C-2''', $J(\text{CH}) = 128$ Hz).

C Literaturverzeichnis

- 1) G.W. Parshall und R.E. Putscher,
J. Chem. Ed., **63** (1986) 189.
- 2) H.M. Colqhoun, J. Holton, D.J. Thompson und M.V. Twigg,
"New Pathways for Organic Synthesis"
Plenum Press, New York and London, 1984.
- 3) a. H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller und G. Wilke,
Makromol. Chem. **69** (1963) 18
b. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A8,
5th Ed., VCH, Weinheim 1987, S. 205.
- 4) a. C.A. Tolman,
J. Chem. Ed., **63** (1986) 199.
b. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A1,
5th Ed., VCH, Weinheim 1985, S. 273.
- 5) J.P. Collmann, L.S. Hegedus, J.R. Norton und R.G. Finke,
"Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry"
University Science Books, Mill Valley, Calif. 1987, S. 621.
- 6) G.C. Pimentel,
"Opportunities in Chemistry"
National Academic Press,
Washington DC 1985, S. 21f, 35f.
- 7) W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toepel,
Liebigs Ann. Chem., **560** (1948) 1.
- 8) W. Reppe und W.J. Schweckendieck,
Liebigs Ann. Chem., **560** (1948) 107.
- 9) G.N. Schrauzer und S. Eichler,
Chem. Ber., **95** (1962) 550.
- 10) G. Wilke,
Pure & Appl. Chem., **50** (1978) 677.
- 11) R.E. Colborn und K.P.C. Vollhardt,
J. Am. Chem. Soc., **103** (1981) 6259.

- 12) D.R. Fahey (Hrsg.) "Industrial Chemicals via C1 Processes"
ACS Symposium Series, Vol. 328,
Am. Chem. Soc., Washington DC, 1987.
- 13) H. Teggens und H. Jüntgen,
Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie, 37 (1984) 163.
- 14) J.F. Roth, J.H. Craddock A. Hershman und F.E. Panlik,
Chem. Tech., 1971 600.
- 15) a. F.W. Waller,
J. Mol. Cat., 31 (1985) 126.
b. J.L. Ehrler und B. Juran,
Hydrocarb. Proc., 1982 (2) 109.
- 16) H. Kröper: "Carbonylierungen",
In: K. Ziegler (Hrsg.), Naturforschung und Medizin in
Deutschland (1939–1945), Bd. 36,
Präperative Organische Chemie Teil 1,
Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung Wiesbaden 1948, S. 115.
- 17) I. Wender und P. Pino,
"Organic Synthesis via Metal Carbonyls", Vol. 2,
John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1977, S. 419.
- 18) J. Falbe,
"New Synthesis with Carbon Monoxide"
In: K. Hafner, C.W. Rees, P. von Rague Schleyer, B.M. Trost und
R. Zahradnik (Hrsg.)
"Reactivity and Structure Concepts in Organic Chemistry", Vol. 11,
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1980, S. 243, 414.
- 19) siehe Lit. 15a., S.128.
- 20) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. A1,
VCH Weinheim 1985, S. 191.
- 21) W. Reppe,
Liebigs Ann. Chem., 582 (1953) 1.
- 22) a. W. Reppe: "Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie
des Acetylens und Kohlenoxyds"
Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1949, S. 95.

- b. E.R.H. Jones, T.Y. Shen und M.C. Whiting,
J. Chem. Soc., **1951** 766.
- 23) a. H. Hoberg und H.J. Riegel,
J. Organometal. Chem., **241** (1983) 245–250.
b. H.J. Riegel,
Dissertation Ruhr–Universität Bochum 1982, S.36.
- 24) F.J. Fañanás und H. Hoberg,
J. Organometal. Chem., **277** (1984) 135–142.
- 25) H. Hoberg und H.J. Riegel,
J. Organometal. Chem., **236** (1982) C 53.
- 26) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol A1,
VCH, Weinheim 1985, S. 36.
- 27) H. Hoberg, F.J. Fañanás und H.J. Riegel,
J. Organometal. Chem., **254** (1983) 267–271.
- 28) H. Hoberg und F.J. Fañanás,
J. Organometal. Chem., **262** (1984) C24–26.
- 29) H.J. Riegel und H. Hoberg,
J. Organometal. Chem., **260** (1984) 121–127.
- 30) a. F.J. Fañanás und H. Hoberg,
J. Organometal. Chem., **275** (1984) 249–256.
b. G. Heger,
Diplomarbeit Universität Bonn, 1984.
- 31) H. Hoberg und F.J. Fañanás,
Angew. Chem., **97** (1985) 320–321.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **24** (1985) 325.
- 32) M.F. Shostakovskii und A.V. Bogdanova,
"The Chemistry of Diacetylenes"
John Wiley & Sons, New York, Toronto 1974, S. 56.
- 33) siehe Lit. 23b), S. 49.
- 34) I.D. Campbell und G. Eglinton,
Org. Synth. Coll. Vol. 5,
John Wiley and Sons,
New York, London, Sydney, Toronto 1973, S. 517.

- 35) K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba und G. Wilke,
Angew. Chem., **85** (1973) 1002.
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **12** (1973) 943.
- 36) a. R.J. Cross,
F.R. Hartley, S. Patai (Hrsg.),
In: "The Chemistry of the Metal-Carbon-Bond"
Wiley, New York, 1985, Vol. 2, Kap. 8.
b. A.J. Pearson,
"Metallo-organic Chemistry",
John Wiley & Sons,
Chichester, New York, Brisbane, Toronto,
Singapore 1985, S. 37.
- 37) G. Biale (Union Oil Co of Calif.)
US 3,523,971 (26.05.1966), Chem. Abstr., **73** (1970) 88433j.
- 38) a. S. Fukuoka, M. Ryang und S. Tsutsumi,
J. Org. Chem., **33** (1968) 2973.
b. S. Fukuoka, M. Ryang und S. Tsutsumi,
J. Org. Chem., **36** (1971) 2721.
- 39) a. K.R. Pörschke, G. Wilke und C. Krüger
Angew. Chem., **95** (1983) 594.
Angew. Chem. Suppl., **1983** 786.
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **22** (1983) 547.
b. K.R. Pörschke und G. Wilke,
Chem. Ber., **117** (1984) 56.
- 40) A. Sacco, P. Giannoccaro und G. Vasapollo,
Inorg. Chim. Acta, **83** (1984) 125.
- 41) a. C. Saint-Joly, A. Mari, A. GLeizes, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave und J. Galy
Inorg. Chem., **19** (1980) 2403.
b. G. Elbaze, F. Dahan, M. Dartiguenave und Y. Dartiguenave,
Inorg. Chim. Acta, **85** (1984) L3.
- 42) P.J. Fagan, J.M. Mauriquez, S.H. Vollmer, C.S. Day, V.W. Day
und T.J. Marks,
J. Am. Chem. Soc., **103** (1981) 2206.
- 43) H.E. Bryndza, W.C. Fultz und W. Tam,
Organometallics, **4** (1985) 939.

- 44) M.H. Chisholm, C.E. Hammond und J.C. Huffmann,
Organometallics, **6** (1987) 210-211.
- 45) M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sanger und R.C. Srivastava,
"Metal and Metalloid Amides"
Ellis Horwood Chichester, New York 1980, S. 468, 490.
- 46) H. Hoberg, F.J. Fañanás, K. Angermund, C. Krüger und M.J. Romao,
J. Organometal. Chem., **281** (1985) 379-388.
- 47) U. Schöllkopf und F. Gerhart,
Angew. Chem., **79** (1967) 819.
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **6** (1967) 805.
- 48) E. Katchalski, C. Berliner-Klibanski und A. Berger,
J. Am. Chem. Soc., **73** (1951) 1829.
- 49) W. Jetz und R.J. Angelici,
J. Am. Chem. Soc., **94** (1972) 3799.
- 50) J.J. Christensen, R.M. Izatt, D.P. Whrathall und L.D. Hansen
J. Chem. Soc. A, **1969** 1212.
- 51) E. Uhlig und K. Staiger,
Zeitschr. Anorg. Allg. Chem., **336** (1965) 179.
- 52) J. March,
"Advanced Organic Chemistry", 3rd Ed.
John Wiley & Sons,
New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1985, S. 796.
- 53) G.W. Stevenson und S.H. Biers,
Liebigs Ann. Chem., **31** (1959) 2095.
- 54) a. J.L. Davidson, M. Green, J.Z. Nyathi, C. Scott, F.G.A. Stone und A. Welch,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1976** 714.
b. R.F. Heck,
"Organotransition Metal Chemistry"
In: P.M. Maitlis, F.G.A. Stone und R. West (Hrsg.),
"Organometallic Chemistry"
Academic Press New York und London 1974, S. 250.

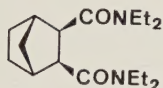
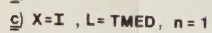
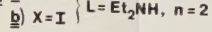
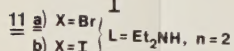
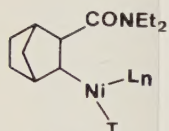
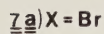
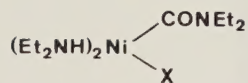
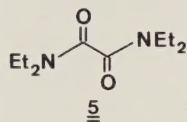
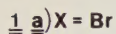
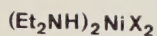
- 55) a. W. Schäfer,
Angew. Chem., **78** (1966) 716.
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **5** (1966) 669.
b. W. Schäfer und H. Hellmann,
Angew. Chem., **79** (1967) 518.
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **6** (1967) 518.
- 56) a. G.N. Schrauzer,
Chem. Ber., **94** (1961) 1403.
b. W. Brenner, P. Heimbach, K.-J. Ploner und F. Thömel,
Angew. Chem., **81** (1969) 744.
Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **8** (1969) 753.
- 57) F. Basolo und G. Pearson,
"Mechanismen in der anorganischen Chemie"
Georg Thieme Verlag, Stuttgart
John Wiley & Sons GmbH, Frankfurt am Main 1973, S. 286.
- 58) C.P. Horwitz und D.F. Shriver,
Adv. Organomet. Chem., **23** (1984) 220.
- 59) D. Neibecker und B. Castro,
J. Organomet. Chem., **134** (1977) 105.
- 60) W.S. Fyfe,
J. Chem. Soc., **1952** 2018.
- 61) E. K. Barefield, P. McCarten und M. C. Hillhouse,
Organometallics, **4** (1985) 1682.
- 62) P. Binger und A. Brinkmann,
Chem. Ber., **111** (1978) 2689.
- 63) P. Binger, B. Cetinkaya und C. Krüger,
J. Organomet. Chem., **159** (1978) 63.
- 64) T.A. Albright, P.R. Clemens, R.P. Hughes, D.E. Hunton und L.D. Margerum,
J. Am. Chem. Soc., **104** (1982) 5369.
- 65) K. Wiberg,
Angew. Chem. **98** (1986) 312
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **25** (1986) 312.
- 66) Ch. Elschenbroich und A. Salzer, "Organometallchemie" B.G. Teubner Stuttgart
1986, S. 218.

- 67) G.D. Annis, E.M. Hebblethwaite, S.T. Hodgson, D.M. Hollinshead und S.V. Ley,
J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, **1983** 2851.
- 68) H. Hoberg, E. Hernandez und K. Sümmerrmann,
J. Organomet. Chem., **295** (1985) C21.
- 69) L. Cassar und A. Giarrusso,
Gazz. Chim. Ital., **103** (1973) 793.
- 70) a. H.C. Clark, C.R.C. Milne und C.S. Wong,
J. Organomet. Chem., **136** (1977) 265
b. H. Esthiagh-Hosseini, J.F. Nixon und J. Poland
J. Organomet. Chem., **164** (1979) 107.
- 71) a. S. Otsuka und A. Nakamura,
Adv. Organomet. Chem., **14** (1976)
b. siehe Lit. 6), S. 608.
- 72) siehe Lit. 54b), S. 182.
- 73) a. P.W. Jolly und G. Wilke: "The Organic Chemistry of Nickel", Vol. 1,
In: P.M. Maitlis, F.G.A. Stone, R. West (Hrsg.),
"Organometallic Chemistry", Academic Press 1974, 337
b. U. Birkenstock, Dissertation RWTH Aachen 1966, S.32.
- 74) a. M.C. Gallazzi, T.L. Hanlon, G. Vitulli und L. Porri,
J. Organomet. Chem., **33** (1971) C45.
b. M.C. Gallazzi, L. Porri und G. Vitulli,
J. Organomet. Chem., **97** (1975) 131.
c. M. Catellani, G.P. Chiusoli, E. Dradi und G. Salerno,
J. Organomet. Chem., **177** (1979) C 29.
- 75) P. Binger, A. Brinkmann und P. Wiedemann,
Chem. Ber., **119** (1986) 3089.
- 76) W.V. Dahlhoff und S.M. Nelson,
J. Chem. Soc., **1971** 2184.
- 77) H.L. Yeager und B. Kratochvil,
J. Phys. Chem., **74** (1970) 963.

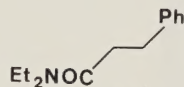
- 78) Autorenkollektiv,
"Organikum",
VEB Deutscher Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1977, S. 513, 529.
- 79) H. Brouwer, J.B. Stothers und C.T. Tan,
Org. Magn. Reson., **9** (1977) 360.
- 80) J.B. Stothers,
"Carbon-13 NMR Spectroscopy",
Academic Press, New York, London 1972, S. 178.
- 81) K. Ziegler und B. Schnell,
Liebigs Ann. Chem., **445** (1925) 276.
- 82) a. K. Nakagawa, S. Iwase, Y. Ishii, S. Hamanaka und M. Ogawa,
Bull. Chem. Soc. Jpn., **50** (1977) 2391.
b. Y. Ishii, T. Noda, M. Kawahara und M. Ogawa,
Org. Magn. Reson., **22** (1984) 416.
- 83) a. K. Alder, F.H. Flock, A. Hausweiler und R. Roeber,
Chem. Ber., **87** (1954) 1752.
b. D. Peters,
J. Chem. Soc., **1961** 1037.
c. C.A. Cohen, L.A. Mikesha und F. Knoth (jr.), Standard Oil Devel. Co.,
US Pat. 2,688,627 (1954);
Chem. Abstr., **49** (1955) 12541c.
d. B.M. Trost und P. Renaut,
J. Am. Chem. Soc. **104** (1982) 6668.

Lebenslauf

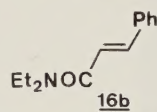
Name:	Georg Heger
Geburtsdatum u. -ort:	14.06.1955 in Brühl, Kreis Köln (heute Erftkreis)
Familienstand:	ledig
Eltern:	Josef Heger und Margarete Heger, geb. Derkum
1962 – 1966	Volksschule in Brühl
1966 – 1974	Städt. Gymnasium Brühl (heute Max–Ernst–Gymnasium)
1974 – 1976	Wehrdienst bei der Bundesmarine
Okt. 1976	Beginn des Chemiestudiums an der Rhein. Friedrich–Wilhelms–Universität Bonn
Juni 1980	Vordiplom
Dez. 1983	mündliches Haupt–Diplom
Feb. 1984	Diplom–Arbeit am Max–Planck–Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr
Nov. 1984	Diplomerteilung
Apr. 1985	Wechsel zur Ruhr–Universität Bochum



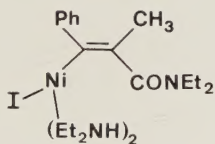
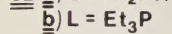
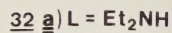
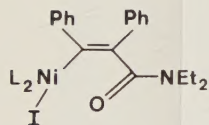
12



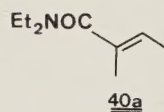
16a



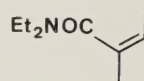
16b



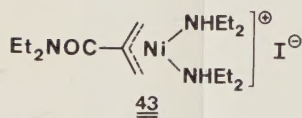
35



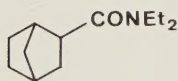
40a



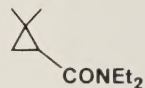
40b



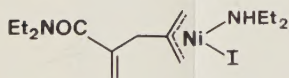
43



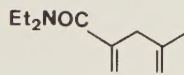
51



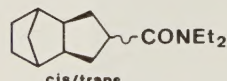
52



71



72



cis/trans

77

